

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**REATOR CONTÍNUO COM LEITO DE LODO BIOLÓGICO  
ANAERÓBIO PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

**Marília Assunção Mendonça**

Química

**2016**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**REATOR CONTÍNUO COM LEITO DE LODO BIOLÓGICO  
ANAERÓBIO PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

**Marília Assunção Mendonça**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira  
Co-orientador: Prof. Dr. Allynson Takehiro Fujita**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Microbiologia Agropecuária.

**2016**

Mendonça, Marília Assunção  
M539r Reator contínuo com leito de lodo biológico anaeróbio para a  
remoção de íons metálicos em solução aquosa / Marília Assunção  
Mendonça. -- Jaboticabal, 2016  
ix, 72 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2016  
Orientador: Roberto Alves de Oliveira  
Co-orientador: Allynson Takehiro Fujita  
Banca examinadora: Luciano Santos Rodrigues, Mariana Carina  
Frigieri Salaro  
Bibliografia

1. Biossorção. 2. Bioacumulação. 3. Biossorventes. 4. Lodo  
anaeróbio. 5. Remoção de metais. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade  
de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 576.8:628.16

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO: REATOR CONTÍNUO COM LEITO DE LODO BIOLÓGICO ANAERÓBIO PARA A  
REMOÇÃO DE IONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

**AUTORA: MARÍLIA ASSUNÇÃO MENDONÇA**  
**ORIENTADOR: ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA**  
**CO-ORIENTADOR: ALLYN SON TAKEHIRO FUJITA**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em MICROBIOLOGIA  
AGROPECUÁRIA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA  
Departamento de Engenharia Rural / FCAV / UNESP - Jaboticabal



Profa. Dra. MARIANA CARINA FRIGIERI  
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / FATEC - Jaboticabal/SP



Prof. Dr. LUCIANO DOS SANTOS RODRIGUES  
Departamento de Medicina Veterinária Preventiva / Universidade Federal de Minas Gerais / Belo Horizonte/MG

Jaboticabal, 07 de julho de 2016.

## **DADOS CURRICULARES DA AUTORA**

**MARÍLIA ASSUNÇÃO MENDONÇA** – Nasceu aos 4 de março de 1984, na cidade de Frutal, estado de Minas Gerais. Em janeiro de 2002 ingressou no curso de Licenciatura e Bacharelado em Química Tecnológica no Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos – UNIFEB, recebendo o título de Licenciatura Plena em Química em 2005 e Bacharel em Química Tecnológica em 2006. Em agosto de 2013, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária da FCAV- UNESP Jaboticabal, SP, obtendo o título de Mestre em julho de 2016.

## **Epígrafe**

Que nosso conhecimento não nos impeça de sermos humildes, reconhecendo, em cada momento, que jamais estaremos sozinhos.

Fernanda Tavares

**A Deus, por me amparar nos  
momentos difíceis, me dar força  
interior para superar as  
dificuldades, mostrar o caminho  
nas horas incertas e me suprir em  
todas as minhas necessidades.**

**Ofereço**

**Aos Professores Roberto Alves de Oliveira  
e Rose Maria Duda pela orientação,  
paciência e acolhida.  
Alicerce dessa conquista.**

**Dedico.**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos Professores Dr. Roberto Alves de Oliveira e Rose Maria Duda pela acolhida, paciência, oportunidade e confiança;

Ao professor Dr. Allynson Takehiro Fujita pelos ensinamentos e incentivo;

Ao Programa de Microbiologia Agropecuária- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal (FCAV/UNESP) pela oportunidade de realização do curso e aprimoramento profissional;

À Prof. Dra. Osonia Emerenciano Ferreira, pela orientação, conselhos e amizade;

A todos meus colegas de trabalho do Laboratório de Físico-Química pela paciência e colaboração e, em especial minha amiga Fernanda Cássia Guidastre pelos bons momentos de aprendizado, de alegria e pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Millan da Universidade Estadual de Minas Gerais/UEMG - Frutal pelos ensinamentos em estatística.

Aos funcionários da UNESP – Jaboticabal Plínio de Marco Casemiro Junioda e Eliana Eiko Nito pela realização das análises de espectrofotometria de absorção atômica.

Por fim quero dedicar este trabalho a Maria José, minha mãe. Sua crença, apoio e incentivo às minhas escolhas, mesmo quando não as entendia totalmente, foram cruciais para que eu cumprisse mais esta etapa e também ao meu filho Heitor que durante sua gestação e seus primeiros dias de vida em alguns momentos fui uma mãe ausente.

A todos que de uma maneira ou de outra, contribuíram para a concretização desse estudo.

Agradeço, sobretudo, a Deus, que me concedeu a oportunidade de realizar mais uma etapa em minha vida.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	13
2.1. Objetivo Geral .....	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	13
3.1. Reatores anaeróbios.....	13
3.1.1. Lodo biológico anaeróbio .....	15
3.2. Metais Tóxicos .....	16
3.2.1. Zinco .....	19
3.2.2. Cobre .....	19
3.2.3. Manganês .....	20
3.3. Métodos convencionais de remoção de metais tóxicos .....	20
3.4. Biossorventes .....	22
3.5. Adsorção.....	24
3.6. Biossorção .....	26
3.7. Bioacumulação .....	27
3.8. Sistemas de sorção .....	28
3.8.1. Sistema em batelada.....	28
3.8.2. Coluna de leito fixo em sistema contínuo .....	29
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	29
4.1. Caracterização do lodo .....	30
4.2. Reatores contínuos com leito de lodo (colunas) .....	32
4.3. Descrição da operação e acompanhamento do sistema de reatores .....	34
4.3.1. Preparo das soluções.....	34
4.3.2. Concentração dos metais, pH e vazão do afluente. ....	35

4.3.3. Operação dos reatores contínuos de leito de lodo.....	36
4.4. Digestão nitro-perclórica das amostras e determinação da concentração dos metais (Cu, Mn e Zn).....	38
4.5. Delineamento experimental e análise estatística.....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
5.1. Influência da concentração da solução.....	41
5.2. Efeito da vazão (Q) da solução multielementar.....	47
5.3. Efeito do pH da solução multielementar.....	48
5.4. Efeito conjunto da concentração (C), vazão (Q) e pH da solução multielementar sobre a eficiência de remoção dos metais.....	49
5.5. Tratamento com lodo de RAH in natura.....	56
5.6. Tratamento com lodo de RAH e UASB seco a 50°C.....	58
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>

## REATOR CONTÍNUO COM LEITO DE LODO BIOLÓGICO ANAERÓBIO PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

**RESUMO** - Reatores contínuos com leito de lodo biológico anaeróbico, in natura e seco em estufa, foram utilizados para a remoção de metais ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ) em solução aquosa. Com o lodo in natura avaliou-se o efeito conjunto da bioacumulação e biossorção; e com o lodo seco em estufa o efeito exclusivo da biossorção. Foram utilizadas baixas concentrações de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  (0,01 a 5,00  $\text{mg L}^{-1}$ ), tendo em vista que para a ocorrência de bioacumulação devem ser mantidas condições não tóxicas para os micro-organismos. Portanto, os resultados poderão ser aplicados para o pós-tratamento de efluentes com concentrações remanescentes desses metais, que necessitem de polimento para a disposição final, atendendo aos limites legais de qualidade de água do corpo receptor. Os lodos utilizados foram coletados de reatores anaeróbios horizontal (RAH) e de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) utilizados no tratamento de águas residuárias de suinocultura. A temperatura foi controlada a 20°C em todos os ensaios. Foram avaliadas vazões de 5, 10 e 15  $\text{mL min}^{-1}$ , valores de pH 4,0 e 6,0 e concentrações de 0,01, 0,5 e 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , e de 0,05; 2,5 e 5,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . O pH ótimo para a remoção de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi 4,0 e para o  $\text{Cu}^{2+}$  não foi verificada diferença. A maior eficiência foi encontrada quando utilizou-se os menores valores de concentração e fluxo para os três biossorbentes avaliados. Foi verificado que os valores de concentração de metais utilizados demonstraram não serem tóxicos para as células dos micro-organismos presentes no lodo in natura, permitindo o uso do mesmo em vários ciclos de bioacumulação com redução da quantidade de metais na água em todos os ciclos avaliados. Os resultados demonstraram a eficiência dos biossorbentes (lodos anaeróbios) para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em solução aquosa. Os resultados revelaram a capacidade de regeneração dos biossorbentes. A reutilização do lodo em ciclos de adsorção-dessorção foi possível com a utilização da solução regenerante de  $\text{CaCl}_2$  e a utilização na forma in natura do lodo de RAH.

**PALAVRAS-CHAVE:** biossorção, bioacumulação, biossorbentes, lodo anaeróbico, remoção de metais.

## CONTINUOUS REACTOR WITH BIOLOGICAL ANAEROBIC SLUDGE BED FOR REMOVING METALLIC IONS IN AQUEOUS SOLUTION

**ABSTRACT** - Continuous reactors with anaerobic biological sludge bed, in nature and dry in an oven, were used for removal of metals ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$ ) in aqueous solution. With the sludge in natura it was evaluated the combined effect of bioaccumulation and biosorption; and the dry sludge in greenhouse sole effect of biosorption. It was used lower concentrations of  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$  (0.01 to 5.00  $\text{mg L}^{-1}$ ), considering that for bioaccumulation occurring should be kept non-toxic conditions for the micro-organisms. Therefore, the results can be applied to the post-treatment of effluents with remaining concentrations of these metals, which require polishing to final disposal, meeting the legal limits of quality of the receiving water body. The used sludges were collected from horizontal anaerobic reactors (RAH) and ascendant upflow sludge blanket (UASB) used in the treatment of swine wastewater. The temperature was controlled at 20°C in all tests. It was analyzed outputs of 5, 10 and 15  $\text{ml min}^{-1}$ , pH values 4.0 and 6.0 and concentrations of 0.01, 0.5 and 1.0  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Mn}^{+2}$ , and 0.05; 2.5 and 5.0  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Zn}^{+2}$ . The optimum pH for the removal of  $\text{Mn}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$  was 4.0 and the  $\text{Cu}^{+2}$  it was not verified difference. The highest efficiency was found when it was used the lowest values of concentration and flux for all three reviews biosorbents. It has been found that the metals concentration values used proved not to be toxic to cells of microorganisms present in the sludge in natura, allowing its used in various bioaccumulation cycles to reduce the amount of metals in the water in all cycles evaluated. The results demonstrated the efficiency of the biosorbent (anaerobic sludge) to remove  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  and  $\text{Mn}^{+2}$  in aqueous solution. The results revealed the regenerative capacity of biosorbentes. A sludge reuse in adsorption-desorption cycles was possible with the use of regenerating solution  $\text{CaCl}_2$  and the utilization in natura of the RAH sludge.

**KEYWORDS:** biosorption, bioaccumulation, biosorbents, anaerobic sludge, metal removal.

**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>APHA</b>	American Publican Health Association
<b>ASTM</b>	America Society for Testing and Materials
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>EAA</b>	Espectrofotômetro de Absorção Atômica
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>RAH</b>	Reator Anaeróbio Horizontal
<b>UASB</b>	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>ST</b>	Sólidos totais
<b>STF</b>	Sólidos totais fixos
<b>STV</b>	Sólidos totais voláteis
<b>USEPA</b>	Environmental Protection Agency

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Principais áreas de aplicações do processo de adsorção (Dabrowski, 2001).....25
- Tabela 2.** Valores máximos permitidos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cobre, manganês e zinco nos corpos d'água de Classe 2 (Resolução nº 357/2005 – CONAMA) e nos efluentes para lançamento em corpos d'água receptores (Resolução nº 430/2011 – CONAMA).....35
- Tabela 3.** Concentrações de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  da soluções aquosas dos afluentes dos reatores contínuos com leito de lodo .....35
- Tabela 4.** Condições operacionais dos reatores contínuos com leito de lodo em relação às vazões das soluções multielementares dos metais ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ), aos valores de pH e às concentrações dos metais nas soluções multielementares.....37
- Tabela 5.** Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica para a determinação dos metais Cu, Mn e Zn.....38
- Tabela 6.** Características dos lodos obtidos de reator anaeróbio horizontal (RAH) e reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), utilizados nos reatores contínuos com leito de lodo.....40
- Tabela 7.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) dos metais Mn, Zn e Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes vazões do afluente (Q).....47
- Tabela 8.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) dos metais Mn, Zn e Cu, no lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos

a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes valores de pH.....	48
---	----

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. A** - Instalações experimentais do sistema de tratamento anaeróbio em reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). **B** - Instalações experimentais do sistema de tratamento anaeróbio em reator anaeróbio horizontal (RHA). **C** - Lodo in natura obtido do reator UASB. **D** – Lodo in natura obtido do reator RAH.....31
- Figura 2.** Foto e representação esquemática do reator (medidas em cm). **A** – Conjunto de reatores que compunham o sistema de tratamento . **B** – Esquema de um reator, composto de recipiente de armazenamento de afluyente (20 L), recipiente coletor do efluente (5 L).....32
- Figura 3.** Representação esquemática do sistema de reatores utilizado no processo de adsorção de metais utilizando diferentes tipos de lodos. **A:** recipiente utilizado para armazenar a solução de metais; **B:** recipiente coletor da solução após a passagem pela coluna.....33
- Figura 4.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1} \text{SV}$ ) do metal Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .....42
- Figura 5.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1} \text{SV}$ ) do metal Cu, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .....42
- Figura 6.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1} \text{SV}$ ) do metal Cu, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .....43
- Figura 7.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1} \text{SV}$ ) do metal Mn, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  .....43

<b>Figura 8.</b> Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ SV) do metal Mn, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .....	44
<b>Figura 9.</b> Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ SV) do metal Mn, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .....	44
<b>Figura 10.</b> Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .....	45
<b>Figura 11.</b> Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .....	45
<b>Figura 12.</b> Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .....	46
<b>Figura 13.</b> Remoção de manganês (%) utilizando lodo de RAH in natura.....	50
<b>Figura 14.</b> Remoção de manganês (%) utilizando lodo de RAH seco.....	51
<b>Figura 15.</b> Remoção de manganês (%) utilizando lodo de reator UASB seco.....	51
<b>Figura 16.</b> Remoção de cobre (%) utilizando lodo de RAH in natura.....	52
<b>Figura 17.</b> Remoção de cobre (%) utilizando lodo de RAH seco.....	53
<b>Figura 18.</b> Remoção de cobre (%) utilizando lodo de reator UASB seco.....	53
<b>Figura 19.</b> Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator RAH in natura.....	54
<b>Figura 20.</b> Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator RAH seco. ....	54
<b>Figura 21.</b> Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator UASB seco.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição dos ambientes aquáticos, em virtude dos despejos domésticos, industriais e agrícolas, conduz a modificações na qualidade da água de rios, lagos e reservatórios. A crescente demanda por fontes de água doce torna o reúso das águas residuárias e a sua preservação uma questão de grande importância para a sociedade (RABAIOLLI, 2013).

Na maioria dos países industrializados o descarte de efluentes contendo metais tóxicos é regulamentado de acordo com a sua legislação específica. No Brasil a Resolução nº 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA é que determina a concentração máxima no corpo d'água receptor e a Resolução nº 430 do CONAMA nos efluentes para que possam ser lançados em corpos d'água.

O novo desafio é tornar compatível o desenvolvimento industrial com a preservação da natureza. Para isso são necessários: desenvolvimento de novos processos de exploração dos recursos naturais, modificação nos processos industriais existentes ou criação de processos inteiramente novos, bem como de novas técnicas de tratamento e aproveitamento de resíduos e efluentes (SCHULTE; LOPES, 2016).

Nesse contexto, novas tecnologias de tratamento de efluentes vêm sendo testadas a partir de diversos resíduos agroindustriais para ajudar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões ambientais exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente (SOUSA, 2007).

A utilização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias vem apresentando sucesso (OLIVEIRA et al., 2014). Entretanto, o lodo resultante de reatores anaeróbios é constituído por bactérias e arqueas ativas além de altas concentrações de matéria orgânica, nutrientes e metais, sendo considerado como resíduo e, portanto há necessidade de tratamento e disposição final adequada.

O lodo utilizado no processo de tratamento biológico para a remoção de matéria orgânica presente nas águas residuárias, pode ser usado como um biossorvente de baixo custo para a remoção de íons metálicos (ONG et al., 2013).

Atualmente existem vários métodos físico-químicos convencionais para remoção de metais como precipitação, coagulação, troca iônica, osmose reversa, dentre outros. Porém estes processos são dispendiosos em termos de consumo de energia e de produtos químicos (VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2014).

Recentemente, métodos biológicos estão sendo estudados para o tratamento de efluentes, dentre eles a biossorção e a bioacumulação, com a finalidade de promover tratamento sustentável (VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2014).

De acordo com MICHALAK et al. (2013), a biossorção é considerada uma subcategoria da adsorção, em que o adsorvente é uma matriz biológica. A biossorção é um processo passivo no qual a retirada dos íons metálicos é realizada com alta eficiência até mesmo com a biomassa inativa. Pode ser aplicado na desintoxicação de vários efluentes e com a reutilização do biossorvente (FOMINA; GADD, 2014; QUINTELAS et al., 2008).

Os mecanismos de ocorrência da biossorção de metais são complexos, e podem ser resumidos em quelação, adsorção na superfície da célula por forças físicas e acumulação extracelular (SULAYMON et al., 2013).

As interações que ocorrem são rápidas e podem ser reversíveis através da precipitação dos metais na solução após a passagem na coluna e apresentam a vantagem do baixo custo do material biossorvente (MICHALAK et al., 2013).

Entretanto esse mecanismo apresenta como desvantagem os custos para o tratamento do biossorvente como secagem e trituração que acabam demandando maior tempo (SOUZA, 2016).

A bioacumulação é um processo metabolicamente ativo, com base na incorporação de compostos ou íons dentro da biomassa viva (MICHALAK et al., 2013). Esse processo ocorre em duas etapas: a primeira sendo rápida e idêntica à biossorção e a segunda, mais lenta, inclui o transporte do sorbato para o interior das células, sendo um processo mais complexo, pois exige atividade metabólica das células como biotransformações, biomineralização, formação de sulfetos ou fosfatos insolúveis dentre outros (FLOUTY; ESTEPHANE, 2012).

Esse mecanismo apresenta vantagem em relação à biossorção, pois dispensa tratamento do biossorvente, evitando gastos dispendiosos. Os poluentes são transportados através da parede celular para o interior das células, sendo possível

chegar a menores valores de concentração residual de sorbato porque as células oferecem sítios de ligação na superfície e no interior da célula (CHOJNACKA, 2010).

Em contrapartida, esse processo é altamente afetado pelas condições operacionais, particularmente pela presença de grande carga de poluentes. Esse é um fator grave de limitação para o processo, pois quantidades elevadas de íons metálicos tóxicos em solução podem formar complexos com a membrana celular, provocando a perda de sua integridade, prejudicando a sua função e até mesmo inutilizando outros ciclos de emprego do bioissorvente (CHOJNACKA, 2010).

Na busca por sustentabilidade, a utilização de bioissorventes tanto para o processo de bioacumulação quanto para a bioissorção, tem sido sugerida para satisfazer a necessidade de remover íons metálicos de águas residuárias, promovendo o polimento de efluentes (FOMINA; GADD, 2014). Na literatura vários materiais biológicos são conhecidos pelo potencial para adsorver metais tóxicos (ONG et al., 2013; HAWARI; MULLIGAN, 2006).

Os processos de bioacumulação e bioissorção pode ser uma alternativa para a remoção de metais tóxicos da água e efluentes com concentrações reduzidas de metais, e se constitui em um processo com potencial satisfatório de eficiência, apresentando vantagens, como a utilização de lodos para o tratamento de efluentes (FOMINA; GADD, 2014).

O lodo que resulta do tratamento de efluentes é composto por micro-organismos vivos, e pode ser utilizado sem tratamento prévio, dispensando gastos energéticos durante o processo de secagem e trituração.

Nesse trabalho foi utilizado o lodo na forma in natura para verificar a sensibilidade frente aos valores de concentração de íons metálicos ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ) utilizados, investigando se os valores adotados foram limitantes para o processo, já que na literatura sugere-se que o mecanismo de bioacumulação deva ser realizado em condições não tóxicas para as células dos micro-organismos. Esses resultados foram comparados com os valores nos lodos após o tratamento de secagem em estufa e trituração. Também foi avaliado o efeito das soluções com diferentes concentrações dos metais, variando o pH e a vazão em reator contínuo, a fim fornecer a melhor condição para cada tipo de lodo na remoção de metais tóxicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o processo de remoção de íons metálicos,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , em solução aquosa, com concentrações crescentes e valores de pH 4,0 e 6,0, utilizando reatores contínuos com leito de lodo biológico anaeróbio, in natura e seco em estufa, submetidos a diferentes vazões.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Testar a utilização do lodo na forma in natura verificando a sensibilidade na resposta desse lodo frente aos valores de concentração utilizados, investigando se os valores adotados apresentam-se como fator limitante para o processo, e comparar seu rendimento com os valores encontrados nos lodos após o tratamento de secagem e trituração.

Verificar qual condição estudada apresenta a melhor remoção de íons metálicos em cada tipo de lodo e a viabilidade de aplicação dos três lodos no pós-tratamento de efluentes que ainda demonstrem reduzidas frações de metais, promovendo um polimento dos mesmos e assim minimizar o impacto causado pela produção desse resíduo, propiciando uma aplicação de forma ambientalmente sustentável a ao mesmo.

## **3. REVISÃO DE LITERATURA**

### **3.1. Reatores anaeróbios**

O tratamento anaeróbio é uma tecnologia adequada ao tratamento de efluentes de animais e esse sistema vem ganhando destaque em nível mundial e principalmente em países tropicais, como o Brasil, onde as condições climáticas são favoráveis.

A digestão anaeróbia é um processo complexo e natural de degradação de compostos orgânicos, que na ausência de oxigênio, geram biogás formado essencialmente por dióxido de carbono e metano, por meio da ação de um consórcio de micro-organismos. A interdependência dos micro-organismos é o fator chave no processo de digestão anaeróbia.

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) e os filtros anaeróbios são alternativas para o tratamento de águas residuárias domésticas, industriais e agropecuárias, com alta eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de metano.

Esses reatores têm sido estudados em dois estágios, o que confere ao sistema maior estabilidade, além de contribuir para aumentar a produção de metano e remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos, nutrientes, metais pesados e coliformes.

Nos últimos anos, o processo de tratamento de resíduos orgânicos cresceu de forma extraordinária, principalmente por apresentar balanço energético mais favorável em relação aos processos aeróbios convencionais. Dentre as principais vantagens amplamente enunciadas, citam-se: baixo consumo de energia, por não exigir a introdução forçada de oxigênio no meio como os processos aeróbios; baixa produção de lodo, estimada como sendo inferior a 20% daquela apresentada por processos aeróbios convencionais; possibilidade de recuperação e utilização do gás metano como combustível, utilização de pequena área para implantação, (OLIVEIRA, 1997).

O tratamento anaeróbio pode ser utilizado como uma alternativa a fim de reduzir o poder poluente de águas residuárias e os subprodutos resultantes desse processo (biogás, efluente e lodo estabilizado) (OLIVEIRA; DUDA; FERNANDES, 2014).

Porém, mesmo sendo eficientes na remoção de matéria orgânica e apresentem contribuições na remoção de nutrientes e patógenos, os reatores anaeróbios geram efluente que, normalmente, precisa de pós-tratamento, para complementar a remoção e atingir padrões que atendam a legislação de qualidade do corpo d'água receptor ou da qualidade do efluente para lançamento (SILVA, 2013).

### 3.1.1. Lodo biológico anaeróbio

Durante o processo biológico de tratamento de efluentes, parte da matéria orgânica é absorvida e convertida em biomassa microbiana, que genericamente recebe o nome de lodo biológico.

Os micro-organismos presentes no lodos ativos são consórcios formado por bactérias, arqueas, algas, fungos, protozoários, rotíferos e nematódeos. A presença de cada uma destas espécies varia de acordo com as condições operacionais do sistema biológico.

De acordo com Barreiros et al. (2007), o número de tratamento de efluentes tende a aumentar, e isso leva ao aumento de lodo a ser destinado adequadamente. Entre as alternativas de disposição final tem-se a incorporação em materiais de construção civil (SOUZA, 2010), a disposição em aterros sanitários e a aplicação controlada no solo (MOTTA et al., 2005)

Como alternativa para a disposição final desses resíduos, tem sido considerada a possibilidade de utilização na agricultura. Em vários países do mundo, inclusive no Brasil, a utilização dos resíduos orgânicos urbanos na agricultura constitui-se em prática promissora, em virtude de sua potencialidade em aumentar a fertilidade do solo, promovendo melhorias nas suas propriedades físicas, químicas e biológicas (ABREU JUNIOR et al., 2005).

A aplicação de lodo tem sido recomendada em culturas perenes e anuais, cujas partes comestíveis não entram em contato com o resíduo, e em pastagens e reflorestamentos (BETTIOL; CAMARGO, 2000).

A utilização do lodo em solos agrícolas apresenta vantagens como a incorporação de macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e dos micronutrientes (zinco, cobre, ferro, manganês e molibdênio). Geralmente, o lodo leva ao solo as quantidades de nutrientes suficientes para as culturas, porém nem sempre de maneira equilibrada e em formas disponíveis para as plantas em curto prazo, fazendo-se necessário conhecer a composição química do lodo, bem como a dinâmica dos nutrientes após a aplicação no solo.

Apesar de apresentar contribuições importantes, essa alternativa pode não representar uma prática tão segura. Esses resíduos podem conter metais, cujos

efeitos potenciais podem limitar a sua utilização, devido à possível acumulação destes elementos no solo, água e plantas e subsequente entrada na cadeia alimentar. Os teores de metais pesados nos tecidos das plantas dependem do pH do solo, da natureza do metal, do teor de matéria orgânica e da capacidade do solo em reter cátions (MC BRIDE, 1995).

Dentre os fatores biológicos limitantes ao uso do lodo na agricultura destacam-se os patógenos, presentes no esgoto doméstico que ao precipitar se concentram nos lodos provenientes dos sistemas de tratamento. A presença destes agentes patogênicos, ainda que substancialmente reduzida, pode causar problemas devido à sua possibilidade de disseminação pelo meio ambiente (ILHENFELD et al., 1999).

Certos tipos de biomassa microbiana podem reter quantidades relativamente altas de metais por meio de um processo passivo conhecido como biossorção que é dependente da afinidade entre a espécie metálica ou suas formas iônicas e os locais de ligação na estrutura molecular da parede celular. (HAWARI; MULLIGAN, 2006).

O lodo obtido de reatores anaeróbios, tem um importante papel na remoção de metais pesados de efluentes. Flocos de lodo ativo são compostos de micro-organismos, polímeros orgânicos, colóides, partículas minerais e componentes iônicos como cátions divalentes que atuam na captação de íons metálicos (HAWARI; MULLIGAN, 2006).

A Resolução CONAMA n° 375 (Brasil, 2006), trata especificamente, do lodo de esgoto. Não existe legislação específica para lodo proveniente de resíduos agropecuários ou similares.

No Brasil, algumas normas e procedimentos para o uso do lodo de esgoto em áreas agrícolas têm sido estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), bem como por outros órgãos estaduais, como a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), vinculada à Secretária do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, e a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), no Estado do Paraná.

### **3.2. Metais Tóxicos**

A principal característica dos elementos metálicos é a tendência de acumularem no meio através da sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. A interação fisiológica dos metais tóxicos nos seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, sobretudo da inativação de enzimas vitais, devido à formação de quelatos entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, ocasionando danos irreversíveis em diversos organismos (WU et al., 2012).

A elevada toxicidade e a capacidade cumulativa dos metais tem propiciado um aumento significativo de trabalhos com o intuito de desenvolver tecnologias alternativas para a remoção de substâncias provenientes de efluentes potencialmente nocivas ao meio ambiente.

Existem diferentes definições para o termo “metal pesado”, também referendado como “metal tóxico”, “metal traço”, “elemento traço” e “constituente traço”. O relatório técnico apresentado por Duffus (2001), da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), apresenta uma extensa revisão bibliográfica que trata das definições de metal pesado. De acordo com este levantamento, metal pesado é qualquer elemento inorgânico que apresente massa atômica superior a 55 u e massa específica maior do que  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .

Neste grupo encontram-se os íons metálicos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, alguns semi-metais e outros ametais como As e Se. Estes elementos normalmente estão associados à poluição, à contaminação e à toxidez a seres vivos, incluindo alguns elementos essenciais (Ni, Zn e Cu), quando em concentrações excessivas (CAMPOS, 2011).

Entretanto, dependendo do autor, na definição podem ser considerados outros parâmetros tais como propriedades químicas e, inclusive, grau de toxicidade. As divergências entre as definições são ainda um impeditivo à adoção de um conceito único (SCHOENLEIN, 2006).

Os metais tóxicos podem ser divididos em duas classes:

Os oligoelementos ou micronutrientes: são os metais indispensáveis para o desempenho de funções vitais em plantas e animais e são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações podendo causar toxicidade quando em excesso. Dentre estes estão: Mo, Cu, Mn, Zn, Fe, entre outros (MOREIRA, 2004).

Os metais tóxicos sem função biológica ou não essenciais: são os metais que, em pequenas concentrações no organismo, provocam doenças. Estes metais são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde de plantas e animais, pois são bioacumulados nos organismos dos seres vivos (MOREIRA, 2004).

Os metais estão presentes no meio ambiente, e a maioria é essencial às plantas, aos animais e ao homem. Em condições naturais, as principais fontes desses elementos são as rochas e os sedimentos. Fontes antropogênicas, incluindo emissões industriais, efluentes, biossólido, fertilizantes, condicionadores de solo e pesticidas, podem contribuir no aumento da concentração de metais no meio ambiente (BARROS, 2006).

Íons de metais tóxicos em água representam uma ameaça potencial para a vida aquática e os seres humanos, devido à sua acumulação nas cadeias alimentares (WU et al., 2012). Quando os níveis dos íons metálicos lançados no meio ambiente são maiores que as concentrações determinadas pelos órgãos competentes, os prejuízos causados aos organismos vivos podem ser irreversíveis. O fato de serem tóxicos fazem com que eles ajam bloqueando as atividades biológicas dos seres vivos, inativando as enzimas (VULLO, 2003).

O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas, bem como o de normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais, visando atingir os limites máximos permitidos.

Para o descarte de efluentes líquidos, as normas ambientais obrigam que os mesmos sejam submetidos a tratamentos adequados, afim de que a concentração dos metais dissolvidos não ultrapasse os limites estabelecidos pela legislação. Os valores máximos permitidos de metais tóxicos nos cursos de água são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da RESOLUÇÃO Nº 357.

O lodo utilizado neste experimento é proveniente do tratamento anaeróbio de águas residuárias de sistema de suinocultura instalado no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNESP - Jaboticabal. Nesta pesquisa foram estudadas soluções contendo os metais manganês, cobre e zinco, devido ao fato de esses elementos fazerem parte da suplementação alimentar dos suínos e se apresentam como metais constituintes dos lodos estudados.

### 3.2.1. Zinco

O zinco é um metal branco-azulado, de símbolo Zn, número atômico 30 e número de massa 65,3u.m. É o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre sendo encontrado no ar, solo e água na forma natural e em quase todos os alimentos como micronutriente (LEE, 1996).

É utilizado para revestimento de ferro para evitar a corrosão, como eletrodo negativo em pilhas secas e pigmentos (MEENA et al., 2005). O zinco é um oligoelemento que é essencial para a saúde humana. É importante para as funções fisiológicas de um tecido vivo e regula muitos processos bioquímicos (FU; WANG, 2011).

Segundo Cruz e Soares (2011), o zinco é um mineral que se encontra amplamente distribuído em todo o corpo humano, porém em pequenas concentrações (1,5 g a 2,5 g). Segundo a USEPA não é classificado como causador de câncer em humanos (MEENA et al., 2005).

### 3.2.2. Cobre

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre, possuindo número atômico 29 e número de massa 63,5u.m (LEE, 1996).

O cobre (Cu) é um dos metais tóxicos que tem uma vasta utilização na indústria de processos, tais como mineração e fundição, galvanoplastia, refinação de petróleo entre outros (DEMIRBAS et al. 2009). Águas residuais provenientes destas indústrias são a principal fonte antropogênica de Cu, juntamente com as águas residuárias municipais e os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (LEE, 1996; MEENA et al., 2005).

O cobre é essencial à vida, pois se liga a proteínas do organismo, como metaloproteínas ou enzimas no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo  $\text{OH}^-$  em monossacarídeos.

Embora o Cu seja um metal essencial para todos os organismos vivos conhecidos em concentração mais baixa, o consumo excessivo de  $\text{Cu}^{2+}$  causa danos renais, dores de cabeça severas, perda de cabelo, hipoglicemia, aumento da

frequência cardíaca, náuseas, dano capilar generalizado e problemas no sistema nervoso central (PELLERA et al., 2012). Por outro lado, a ausência desse elemento na dieta pode acarretar anemia, diarreia e distúrbios nervosos.

### **3.2.3. Manganês**

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, e possui número atômico 25 e número de massa 55,0u.m (LEE, 1996).

O Manganês é considerado um elemento estratégico na economia mundial devido as suas diversas aplicações, a maior delas na siderurgia. É considerado o quarto metal mais utilizado no mundo, ficando atrás do ferro, alumínio e cobre (ATKINS; LORETTA, 2001).

O Mn é essencial para todas as formas de vida, inclusive aos seres humanos, sendo reconhecido como um dos dez elementos fundamentais a vida (LESVEN et al., 2009). Está envolvido em vários processos biológicos e enzimáticos, tais como metabolismo de lipídios e glicose (LESVEN et al., 2009), colesterol e carboidratos (SILVA et al., 2006), além de desempenhar papel fundamental nos processos de formação de ossos e cartilagens, do ciclo de Krebs (SILVA et al., 2006) e da fotossíntese (LESVEN et al., 2009)

No entanto, a exposição prolongada pode ocasionar depressão e distúrbio de Parkinson (ABOUD et al., 2012), e doença psicótica com efeito no sistema nervoso central (COZZOLINO, 2009).

### **3.3. Métodos convencionais de remoção de metais tóxicos**

Os processos de remoção de metais tóxicos visam a adequação das descargas líquidas aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. Nos últimos anos, houve uma mudança no interesse acerca do tratamento de água para consumo humano, onde a preocupação deixou de ser apenas a qualidade microbiológica da água, e iniciando também o foco no conhecimento dos efeitos da

exposição na saúde humana às substâncias químicas e também a englobar a qualidade química da água (ROSALINO, 2011).

Hoje em dia, têm sido propostos vários métodos para a eficiente remoção de metais tóxicos a partir de águas, como precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa e eletrodialise (FU; WANG, 2011). No entanto, a aplicação de tais processos é, em alguns casos, inadequada devido a aspectos técnicos e econômicos.

Os principais processos de remoção utilizados atualmente são:

- Precipitação/coagulação: é o processo de remoção de metais mais utilizado na indústria, porque é relativamente simples e de baixo custo. Em processos de precipitação, produtos químicos reagem com íons de metais pesados para formar precipitados insolúveis. Os precipitados formados podem ser separados da água por sedimentação ou filtração. E a água tratada é então decantada e apropriadamente descarregada ou reutilizada. Os processos de precipitação química convencionais incluem hidróxido de precipitação e precipitação com sulfureto.

- Troca iônica: trata-se de um processo através do qual são empregadas resinas trocadoras de íons. As resinas têm a capacidade específica para trocar seus cátions com os metais em águas residuais, sequestram os íons presentes em solução por meio de uma reação química e os acumulam. Entre os materiais utilizados nos processos de troca iônica, resinas sintéticas são geralmente preferidas porque são eficazes para remover os metais pesados da solução sendo posteriormente regeneradas com ácidos ou bases, para que estas possam ser usadas novamente (ALYÜZ; VELI, 2009).

- Adsorção com carvão ativado: é o fenômeno que consiste na adesão de moléculas de um fluido na superfície de um sólido usado como adsorvente. A adsorção dos íons presentes na solução e o adsorvente ocorrem por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas. O adsorvente pode ser regenerado com ácido ou reagente apropriado para ser usado novamente (COONEY, 1999).

- Osmose reversa: utiliza uma membrana semipermeável de nylon ou celulose a pressões mais altas que a pressão osmótica, permitindo que o fluido que está a ser purificado passe através dele com o uso de bomba de alta pressão, retendo

impurezas e fornecendo água de excelente qualidade, química e microbiológica. O processo remove material orgânico dissolvido, material inorgânico, bactérias e endotoxinas. A desvantagem é o alto custo do equipamento (SANTOS; CRUZ, 2008).

- Eletrodialise: processo que combina o uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica para separar os componentes iônicos de uma solução aplicando um potencial elétrico entre dois eletrodos que resulta em uma corrente elétrica que passa através da solução, promovendo o deslocamento dos cátions para o sentido do eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo (FU; WANG, 2011).

No entanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens como a poluição secundária, utilização de produtos químicos, custos energéticos dentre outras (HASAN et al., 2012). Estas desvantagens têm conduzindo a realização de um grande número de estudos visando o desenvolvimento de processos de remoção mais eficientes para metais tóxicos.

A remoção de metais (sob formas catiônicas ou aniônicas) baseada em técnicas de sorção, especificamente empregando biomassa (biossorção), vem se apresentando como uma alternativa promissora para a resolução do problema, em decorrência da afinidade natural que compostos biológicos (biomassas) têm por elementos metálicos (VOLESKY, 2001).

### **3.4. Biossorventes**

No início na década de 80 começaram as primeiras pesquisas sobre outros biossorventes estimuladas pelo elevado valor do carvão ativado. Estas apontaram uma variedade de materiais biológicos de baixo custo e boa eficiência, que poderiam ser empregados para a remoção de metais tóxicos, fundamentado na capacidade de remoção das biomassas ou de seus derivados (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A biossorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de remoção de grande volume de efluente

com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica.

De acordo com Fomina e Gadd (2014), trata-se de um material proveniente de recursos renováveis, biodegradável e praticamente sem custo, no qual o metal adsorvido pode ser recuperado pelo processo de dessorção com o uso de diferentes soluções eluentes (ácidos inorgânicos e sais). A solução resultante, altamente concentrada em metais, pode ser processada, em meio alcalino, com precipitação desses metais na forma de hidróxidos, o que ainda possibilita o reuso desses metais dependendo do tipo de atividade industrial a que se destina (MONTEIRO; BONIOLO; YAMAURA, 2009).

Segundo Pino e Torem (2011), para o emprego de materiais de origem biológica como biossorbentes, os mesmos devem demonstrar características como: capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos; seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo.

Uma grande quantidade de materiais tem sido investigada como biossorbentes para a remoção de metais. Os biossorbentes testados podem ser basicamente classificados nas seguintes categorias: bactérias (por exemplo, *Bacillus subtilis*), fungos (por exemplo, *Rhizopusarrhizus*), levedura (por exemplo, *Saccharomyces cerevisiae*), algas, resíduos industriais (por exemplo, *S. cerevisiae*, biomassa de resíduos da fermentação e indústria alimentícia), resíduos agrícolas (por exemplo, núcleo de milho) e outros materiais polissacarídeos. (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Além disso, alguns tipos de biomateriais facilmente disponíveis também têm sido estudados para o desenvolvimento de biossorbentes de baixo custo, como o lodo de esgoto, os resíduos biológicos gerados como subproduto da indústria e da agricultura e também aqueles derivados de materiais vegetais (HASAN et al., 2012).

Embora muitos materiais biológicos podem se ligar a metais tóxicos, apenas aqueles com elevada capacidade de ligação do metal e seletividade para metais pesados são adequados para utilização num processo de biossorção em grande escala (VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2014).

A aplicação dos sorventes em grande escala requer uma avaliação quanto à capacidade máxima de sorção, cinéticas de sorção, dentre outras.

A efetividade dos bioissorventes consiste em alguns fatores como presença de micro-organismos, química de superfície, grande área superficial, porosidade, e excelente capacidade de sedimentação (YE et al., 2010).

Segundo Pino e Torem (2011), a eficácia dos bioissorventes dependem de condições como o pH da solução, da espécie metálica e da faixa de concentração em que se encontra dissolvido, do sistema operacional empregado e da composição do efluente, dentre outros fatores.

Os processos de bioacumulação e bioissorção vêm se apresentando como alternativa para a remoção de metais tóxicos da água e efluentes com concentrações reduzidas de metais, e se constitui em um processo com potencial satisfatório de eficiência, apresentando vantagens, como a utilização de resíduos para o tratamento de outros resíduos/efluentes (FOMINA; GADD, 2014).

Nesse contexto os bioissorventes têm sido sugeridos para satisfazer a necessidade de remover metais tóxicos de águas residuárias (SEGALLA, 2015; DEMIRBAS, 2008 e 2009).

### **3.5. Adsorção**

A adsorção envolvendo a biomassa residual para tratar efluentes tem despertado grande interesse nos últimos anos.

A adsorção é um fenômeno físico-químico de acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (DO NASCIMENTO, 2014). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula de adsorvente (FOMINA; GADD, 2014).

Com o desenvolvimento da tecnologia e a compreensão dos processos de adsorção, as possibilidades de aplicações deste fenômeno aumentaram bastante, sendo empregados em diversas áreas da indústria e do meio ambiente.

O termo adsorção significa aderir à superfície, sendo, portanto, diferente de absorção, que significa passar para o interior, como quando uma esponja absorve água. O processo da adsorção pode ser utilizado na separação (remoção) ou na pré-concentração destes íons metálicos (MARMIER, 2002).

**Tabela 1.** Principais áreas de aplicações do processo de adsorção (Dabrowski, 2001).

<b>Aplicações do processo de adsorção</b>	<b>Área de atuação</b>
Ambiental	Tratamento de água residuária; controle de poluição global e produção de água potável.
Industrial	Separação e purificação de gases e misturas; purificação de água e recuperação de solventes.

Uma importante característica da adsorção, em relação aos métodos convencionais de tratamento é o baixo custo do material bioissorvente, alta eficiência no processador e uso reduzido de produtos químicos (FOMINA; GADD, 2014).

Os fatores que influenciam a eficiência de adsorção incluem interação adsorbato-adsorvente, a área de superfície adsorvente, a relação de adsorbato adsorvente, o tamanho de partícula do adsorvente, a temperatura, pH e tempo de contato (CRINI, 2006).

De acordo com Fomina e Gadd (2014), o processo de adsorção pode ser empregado de duas formas:

- Bioacumulação: utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- Bioissorção: empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

Os mecanismos podem ser resumidos em:

- Acumulação extracelular: precipitação, sorção na superfície da célula, troca iônica, complexação, adsorção física e precipitação;
- Acumulação intracelular: transporte através de membrana.

De acordo com Fomina e Gadd (2014), o material biológico é complexo e a variedade de componentes estruturais presentes na biomassa significa que muitos grupos funcionais são capazes de interagir com as espécies de metal, por exemplo, carboxila, fosfato, hidroxila, amino, tiol, etc, em diferentes graus e influenciado por fatores físico-químicos.

Os processos de bioacumulação e biossorção são considerados sub-categoria da adsorção, onde o material adsorvente é uma matriz biológica (MICHALAK et al., 2013).

### **3.6. Biossorção**

A biossorção é um processo passivo no qual a captura dos íons metálicos é realizada com a biomassa inativa com alta eficiência na desintoxicação de vários efluentes e reutilização do bioadsorvente (FOMINA; GADD, 2014).

Biossorção, de acordo como Vijayaraghavan e Joshi (2014), caracteriza um sistema no qual se empregam micro-organismos inativados ou sólidos de origem vegetal na retenção, retirada ou recuperação de metais tóxicos de um ambiente líquido.

Segundo Hawari e Mulligan (2006), a biossorção de metais não é fundamentada em um único mecanismo, pois ela engloba vários mecanismos que, quantitativa e qualitativamente, distinguem de acordo com as espécies utilizadas, a origem da biomassa e seu processamento.

Os mecanismos responsáveis pela biossorção, embora compreendidos de uma forma limitada, pode ser um ou a combinação de mecanismos como a troca iônica, a complexação, a coordenação, a adsorção, a interação eletrostática, quelação e microprecipitação (YAHAYA; DON, 2014; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008). Estas interações são rápidas e podem ser reversíveis através da precipitação dos metais na solução após a passagem na coluna e apresentam a vantagem do baixo custo do material biossorvente (MICHALAK et al., 2013).

O processo da biossorção por adsorção/complexação é apontado como uma possibilidade frente aos métodos convencionais em virtude de características como minimização de custo, e a oportunidade de aplicação em sistemas com capacidade de tratamento de elevados volumes de efluentes, implantação simples, com preço operacional baixo, com possível seletividade e recuperação da espécie metálica (PINO; TOREM, 2011).

As vantagens dos biossorventes oriundos de biomassa inativa estão na possibilidade de sua reutilização, onde os mesmos podem ser regenerados após

sua saturação, utilizando um eluente adequado (DHANKHAR; HOODA, 2011). Essa ação proporciona diminuição de problemas relacionados à disposição do metal retido pelo bioissorvente, onde se utilizam o sistema de aterramento ou a queima do bioissorvente para o resgate do metal (MATHEICKAL; YU, 1999).

As desvantagens incluem os custos adicionais como secagem, trituração e separação granulométrica e menor capacidade de interação de transporte com sítios ativos (CHOJNACKA, 2010).

### **3.7. Bioacumulação**

A bioacumulação é um processo metabolicamente ativo, com base na incorporação de compostos ou íons dentro da biomassa viva (MICHALAK et al., 2013).

Esse processo ocorre em duas etapas: a primeira sendo rápida e idêntica à bioissorção e a segunda, mais lenta, inclui o transporte do sorbato para o interior das células, sendo um processo mais complexo, pois exige atividade metabólica das células como biotransformações, biomineralização, formação de sulfetos ou fosfatos insolúveis dentre outros (FLOUTY; ESTEPHANE, 2012).

Segundo GADD et al. (2012), a bioacumulação é uma função de organismos vivos dependente de uma variedade de mecanismos, incluindo processos biológicos, físicos e químicos tanto intra quanto extracelulares. Ainda segundo esses autores, as células de micro-organismos vivos apresentam habilidade efetiva de retenção de metais, entretanto necessitam de condições específicas como suplemento nutricional para manutenção e reprodução das células. Além disso, as condições ótimas para a captação de metais podem ser tóxicas para as células ativas (GADD et al., 2012).

Segundo Chojnacka (2010), uma aplicação prática de bioacumulação seria o uso desse processo nas estações de tratamento de águas residuárias.

Esse mecanismo apresenta vantagem em relação à bioissorção, pois dispensa tratamento do bioissorvente, evitando gastos dispendiosos. Os poluentes são transportados através da parede celular para o interior das células, sendo possível

chegar a menores valores de concentração residual de sorbato, porque as células oferecem sítios de ligação na superfície e no interior da célula (CHOJNACKA, 2010).

Em contrapartida, esse processo é altamente afetado pelas condições operacionais, particularmente pela presença de grande carga de poluentes. Esse é um fator grave de limitação para o processo, pois quantidades elevadas de íons metálicos tóxicos em solução podem formar complexos com a membrana celular, provocando a perda de sua integridade, prejudicando a sua função e até mesmo inutilizando outros ciclos de emprego do bioissorvente (CHOJNACKA, 2010).

### **3.8. Sistemas de sorção**

Na literatura são citados dois sistemas distintos de sorção que envolvem o contato adequado entre o material bioissorvente e a solução: sistema em batelada e utilização de colunas de leito fixo em sistema contínuo.

#### **3.8.1. Sistema em batelada**

O sistema de sorção por meio de processos de batelada é amplamente utilizado em escala laboratorial, pelo fato de sua facilidade de operação e utilização de equipamentos de baixo custo e para gerar dados de projeto para sistemas de grande escala; no entanto, só pode ser utilizado para tratar um pequeno volume de água residuária e, como tal, não é popular em aplicações industriais (MARANDI, 2011).

Nesse tipo de operação, o material adsorvente entra em contato com o líquido que contém o adsorbato. Essa mistura é submetida a uma determinada agitação, ficam em contato durante todo o tempo do experimento, sendo possível a obtenção de parâmetros cinéticos e o estudo das isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010).

Para sistemas aplicados em escalas maiores, empregam-se métodos de adsorção em leito fixo, sendo considerada uma das configurações mais eficientes para processos contínuos de remoção de metais tóxicos, pois permite melhor aproveitamento do sorvente (SEOLATTO et al., 2009).

### 3.8.2. Coluna de leito fixo em sistema contínuo

Como dito anteriormente, para a remoção contínua de metais tóxicos, a configuração mais eficaz é a de coluna em leito fixo, também utilizada para a troca-iônica (VOLESKY; WEBER; PARK, 2003).

Esse sistema é realizado por meio de colunas onde o material sorvente é empacotado e normalmente estão em uma disposição fixa, para que não ocorra a movimentação do mesmo com a percolação do líquido, que pode exibir fluxos descendentes ou ascendentes, sendo este último o melhor método de contato líquido-sólido.

Quando ocorre a saturação da coluna, a mesma é removida do processo operacional para que o sorvente seja regenerado ou substituído para utilização em novos ciclos de sorção. A utilização de duas ou mais colunas poderão ser adotadas para um melhor desempenho e aumento da capacidade do sistema (VOLESKY, 2001).

O estudo da biossorção em coluna de leito fixo, de acordo com Valdman (2000), proporciona diversos benefícios, dentre elas, elevados rendimentos de operação e uma relativa facilidade no aumento de escala através de testes preliminares de bancada.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

O lodo utilizado foi obtido de dois reatores anaeróbios de alta taxa (Figura 1), o primeiro reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB – Figura 1 - A) e o segundo de reator anaeróbio horizontal (RAH – Figura 1 – B), ambos instalados no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/UNESP, localizado no município de Jaboticabal-SP/Brasil, cujas coordenadas geográficas são latitude 21° 17'S, longitude 48° 18' W, altitude 590 m.

Os dejetos de suínos utilizados como afluente no reator RAH e reator UASB foram coletados diariamente, em confinamento de suínos, do Setor de Suinocultura da UNESP de Jaboticabal, com utilização intensiva de água (lâmina d'água) para

transporte dos dejetos das baias. Os animais se encontravam em fase de crescimento e terminação, alimentados com ração à base de milho e soja, complemento vitamínico e mineral.

O lodo do reator anaeróbico horizontal (RAH) e do reator UASB foram colocados em frascos de polietileno de alta densidade-PEAD, com volume máximo de 20 L, fechados com tampa de PEAD. O lodo do reator UASB se encontrava armazenado há 100 dias fora do reator em caixas de fibra.

Em seguida o material foi transportado à temperatura ambiente para o Laboratório Físico-Química da Universidade do Estado de Minas Gerais-UEMG, Unidade Frutal.

#### **4.1. Caracterização do lodo**

A determinação da densidade aparente do lodo foi realizada pelo método ASTM D2854 (American Society for Testing and Materials) D2854 no qual foi preenchida uma proveta graduada de 100 mL com o material utilizado na biossorção, e em seguida foi determinada a massa.

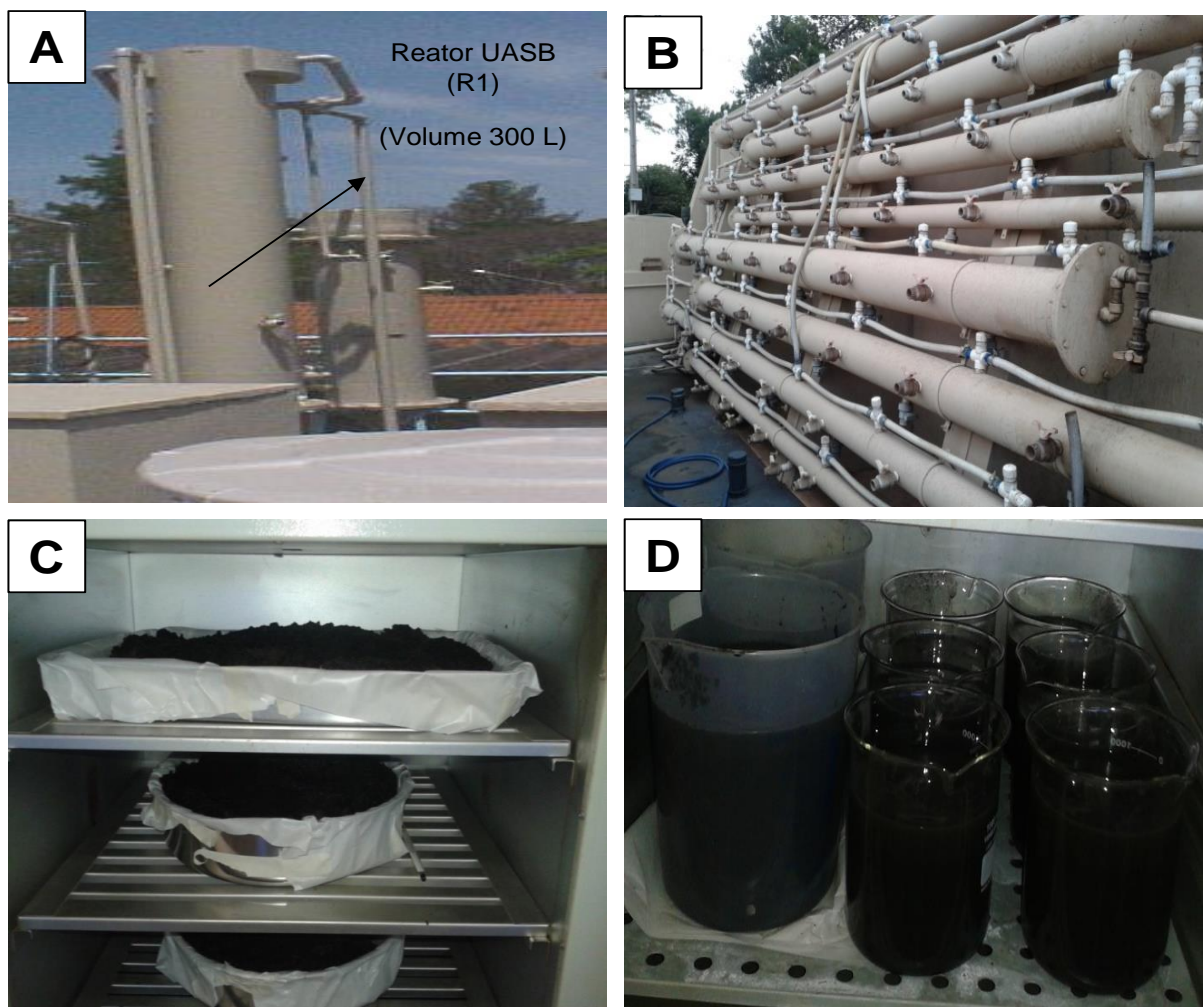
A concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e sólidos totais fixos (STF) do lodo foram feitas de acordo com APHA (2005). Para a determinação foi coletada uma amostra de 10 g, efetuando-se previamente a homogeneização da mesma. Em seguida uma cápsula de porcelana foi aferida e deixada em mufla a  $(550 \pm 50)^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, seguida por esfriamento em dessecador e pesagem em balança com precisão de 0,1 mg.

Posteriormente a amostra foi levada para estufa marca/modelo (Odontobrás EL 1.1) a  $103-105^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora e após esse procedimento foi deixada para esfriar em dessecador a temperatura ambiente onde foi medida a massa até atingir a precisão de 0,1 mg, e posteriormente obtido o resultado de sólidos totais.

Para a determinação de sólidos fixos, os sólidos totais obtidos conforme procedimento anterior foi calcinado em mufla a  $(550 \pm 50)^{\circ}\text{C}$  por 1 hora e posteriormente foi deixado esfriar em dessecador onde foi determinada a massa em balança analítica. Para a determinação de sólidos voláteis, foi efetuada a diferença

dos valores obtidos de sólidos totais e de sólidos fixos. As determinações foram realizadas em triplicata.

No preparo do lodo seco, as amostras dos reatores UASB e RAH foram colocadas na estufa para secagem a 50°C seguindo o método citado por Módenes (2013), até massa constante, conforme Figuras 1 - A e B. Segundo esse autor o tratamento do biossorbente em altas temperaturas pode causar danos à sua estrutura acabando por inutilizar o mesmo.



**Figura 1.** **A** - Instalações experimentais do sistema de tratamento anaeróbico em reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). **B** - Instalações experimentais do sistema de tratamento anaeróbico em reator anaeróbico horizontal (RAH). **C** - Lodo in natura obtido do reator UASB. **D** - Lodo in natura obtido do reator RAH.

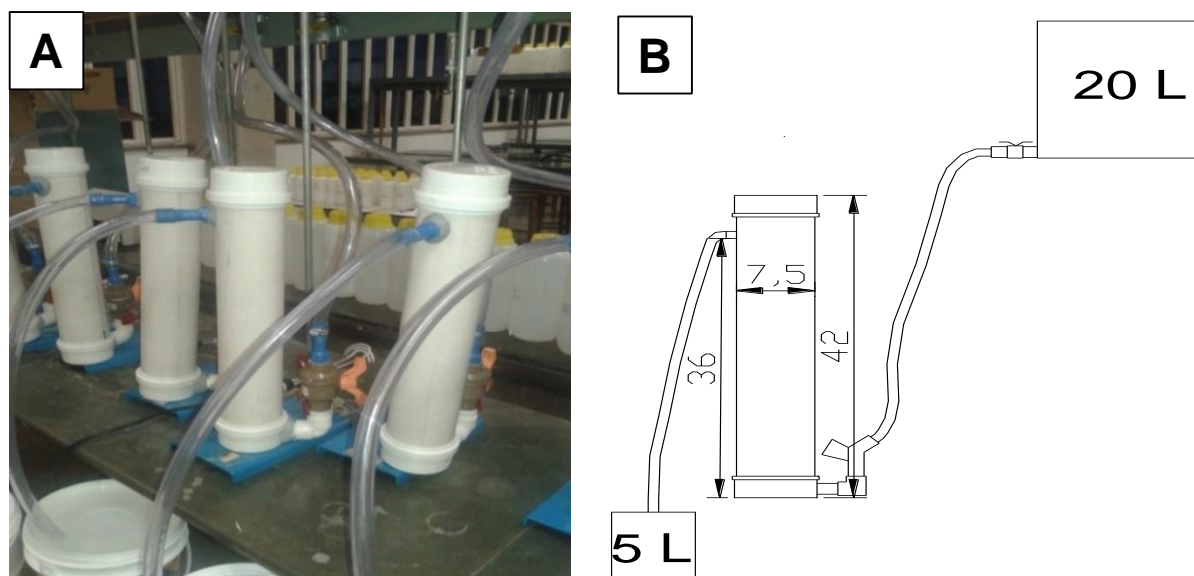
Em seguida, o lodo seco foi triturado em liquidificador industrial e submetido a um processo de separação granulométrica em peneiras ABNT malha de nº 9 e nº 16

de porosidade variando de 1,18 a 2,00 mm. A fração recolhida entre as duas malhas foi utilizada nesse experimento.

O lodo de reator RAH, na forma in natura, também foi separado para ser colocado nas colunas.

#### 4.2. Reatores contínuos com leito de lodo (colunas)

Para construção dos reatores, foram utilizados tubos e caps de polietileno de alta densidade (PEAD), com dimensões conforme a Figura 2.

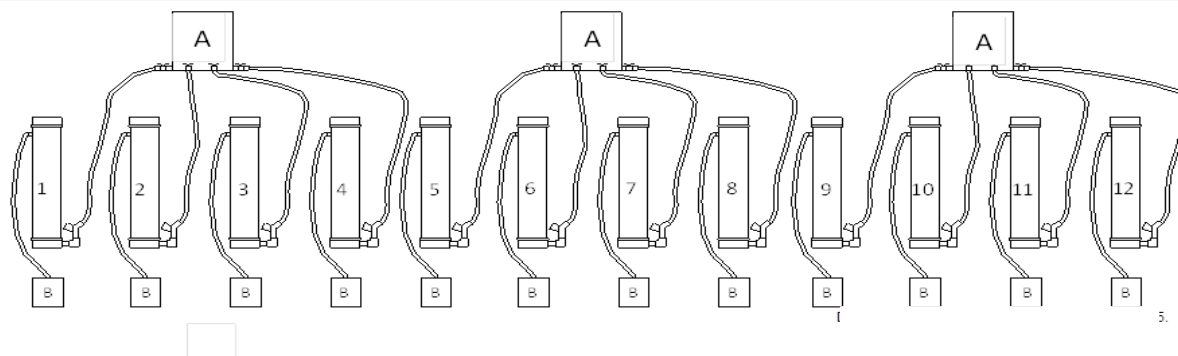


**Figura 2.** Foto e representação esquemática do reator (medidas em cm). **A** - Conjunto de reatores que compunham o sistema de tratamento. **B** - Esquema de um reator, composto de recipiente de armazenamento de afluente (20 L), recipiente coletor do efluente (5 L).

O volume de cada reator era de aproximadamente 1,5 L. Os reatores foram operados em fluxo ascendente. Uma camada de lã de vidro foi colocada na parte inferior de cada reator, abaixo do leito de lodo, para assegurar a distribuição homogênea da solução de alimentação.

Após a padronização do material seco, iniciou-se o preenchimento dos reatores a partir de 485 g de cada tipo de lodo, com o propósito de utilizar 1/3 do volume dos reatores preenchido com lodo, sendo esse preenchimento feito uma única vez, utilizando assim o mesmo material para todos os tratamentos.

Após a construção dos 12 reatores, o aparato experimental foi montado acrescentando-se 3 recipientes de PEAD de 20 L (armazenamento de soluções afluentes) e 12 recipientes de PEAD de 5 L (coletores dos efluentes das colunas), conforme Figura 3.



**Figura 3.** Representação esquemática do sistema de reatores utilizado no processo de adsorção de metais utilizando diferentes tipos de lodos. A: recipiente utilizado para armazenar a solução de metais; B: recipiente coletor da solução após a passagem pela coluna.

Os tratamentos utilizados foram:

Testemunha (T): sem leito de lodo e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 1, 5 e 9;

Tratamento 1 (L1): com leito de lodo de RAH, in natura, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 2, 3 e 4;

Tratamento 2 (L2): com leito de lodo de RAH, seco e triturado, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 6, 7 e 8;

Tratamento 3 (L3): com leito de lodo de reator UASB seco e triturado, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 10, 11 e 12.

De acordo com o trabalho de Hawari e Mulligan (2006), a utilização da solução de cloreto de cálcio, realiza a regeneração do material contido na coluna, permitindo que o mesmo não sofra interferência entre um processo e outro.

### **4.3. Descrição da operação e acompanhamento do sistema de reatores**

O experimento foi dividido em ensaios nos quais houve variação da concentração dos metais ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ), do pH e da vazão.

#### **4.3.1. Preparo das soluções**

A partir dos sais de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  uma solução estoque contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um desses íons metálicos foi preparada. Em seguida, uma solução multielementar foi feita mediante diluição adequada para cada concentração utilizada nos ensaios de adsorção em reator contínuo com leito de lodo.

Soluções de cloreto de cálcio  $0,1$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas para a regeneração dos lodos biossorventes contidos nos reatores.

De acordo com Vijayaraghavan et al., (2011), a dessorção dos metais permite que o biossorvente seja reutilizado para outro ciclo, o que pode diminuir o custo e também a dependência do processo de um fornecimento contínuo de biossorvente.

Os leitos de lodo dos reatores dos tratamentos L2 e L3 foram lavados por alagamento, lentamente, com água (Milli-Q) em fluxo ascendente. Depois foram passados 4 litros de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ , em fluxo ascendente, conforme método descrito por Hawari e Mulligan (2006).

Segundo esses autores, a função dessa solução é a remoção das impurezas da superfície da biomassa, expondo assim mais sítios de ligação para a adsorção, favorecendo o processo.

Utilizou-se água deionizada no preparo de todas as soluções. O pH foi ajustado com solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Concentração dos metais, pH e vazão do afluente.

As soluções contendo metais foram preparadas em 3 concentrações para cada metal. Os maiores valores de  $Zn^{2+}$  foram adotados seguindo as quantidades apresentadas pela CONAMA. Os valores foram definidos tendo em vista a produção de efluentes com concentrações de metais abaixo dos valores máximos estabelecidos:

- no padrão de lançamento (Resolução nº 430/2011 do CONAMA) e
- para corpos d'água de Classe 2 (Resolução nº 357/2005 do CONAMA),

conforme descrito na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores máximos permitidos ( $mg L^{-1}$ ) de cobre, manganês e zinco nos corpos d'água de Classe 2 (Resolução nº 357/2005 – CONAMA) e nos efluentes para lançamento em corpos d'água receptores (Resolução nº 430/2011 – CONAMA).

CONAMA	Cu	Mn	Zn
<b>357/2005 Classe I e II</b>	0,009 (dissolvido)	0,10 (total)	0,18 (total)
<b>430/2011 (Lançamento de efluentes)</b>	1,0 (dissolvido)	1,0 (dissolvido)	5,0 (total)

Assim, foram definidas e preparadas as soluções contendo os metais. As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Concentrações de  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Zn^{+2}$  da soluções aquosas dos afluentes dos reatores contínuos com leito de lodo.

Concentração ( $mg L^{-1}$ )	$Cu^{+2}$	$Mn^{+2}$	$Zn^{+2}$
<b>C1</b>	0,01	0,01	0,05
<b>C2</b>	0,50	0,50	2,50
<b>C3</b>	1,00	1,00	5,00

As concentrações baixas foram adotadas também a fim de não danificar as células do lodo in natura, evitando assim a diminuição de sua capacidade de sorção

ou a deterioração do mesmo. Segundo Chojnacka (2010), a utilização de concentrações elevadas pode levar a alterações na morfologia e fisiologia das células acabando por inutilizá-las para o processo.

Esses valores também podem ser justificados com o propósito de avaliar o comportamento do lodo em relação a águas contaminadas com reduzidas quantidades de metais, para servir de pós-tratamento, e assim promover um polimento para efluentes tratados que ainda necessitem de redução da concentração de metais para atender aos requisitos de qualidade da água do corpo d'água receptor para serem lançados.

Para determinar o melhor valor de pH, avaliaram-se os valores 4,0 e 6,0.

Os valores de vazão avaliados foram:  $Q_1 = 5,0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_2 = 10,0 \text{ mL min}^{-1}$  e  $Q_3 = 15,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Corresponderam a tempo médios de detenção hidráulica (TDH) nos reatores de 5,0; 2,5 e 1,7 h.

#### **4.3.3. Operação dos reatores contínuos de leito de lodo.**

A vazão foi medida utilizando-se uma proveta e um cronômetro para fazer o acerto dos volumes utilizados antes do início do experimento.

As soluções de metais foram colocadas nos recipientes de armazenamento. A solução contendo os metais (afluente) foi transferida, após abertura das torneiras, através de mangueiras (PVC transparente flexível, diâmetro 12,7 mm e espessura 2,0 mm) que fizeram com que a solução passasse pela coluna com controle de vazão e escoamento ascendente. Antes do início de cada ensaio foi passada água destilada e em seguida uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

O volume dos reatores era de aproximadamente 1,5 L, portanto, os dois primeiros litros de solução foram desprezados para minimizar os efeitos de diluição, e em seguida foram passados 4 litros de solução com os metais em cada reator e o efluente foi recolhido nos recipientes de 5 litros.

Na Tabela 4 estão apresentadas as condições de operação utilizadas nos reatores contínuos com leito de lodo. O experimento foi iniciado com a solução na concentração C1, pH 4,0 e vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  em todos os reatores,

simultaneamente. Esse processo foi repetido utilizando-se a mesma concentração de metais e o mesmo valor de pH, variando-se as vazões para 10 e 15 mL min<sup>-1</sup>.

Ao final de cada condição operacional, a regeneração do lodo dos reatores foi realizada utilizando solução de CaCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, conforme descrito por Hawari e Mulligan (2006), alimentada em escoamento ascende, para realizar a remoção dos metais adsorvidos e promover o reestabelecimento do lodo para a próxima condição.

**Tabela 4.** Condições operacionais dos reatores contínuos com leito de lodo em relação às vazões das soluções multielementares dos metais (Cu<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup>), aos valores de pH e às concentrações dos metais nas soluções multielementares.

Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )					
	Cu		Mn		Zn	
	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6	pH 4	pH 6
5	0,01		0,01		0,05	
10						
15						
5	0,50		0,50		2,50	
10						
15						
5	1,00		1,00		5,00	
10						
15						

Em seguida, foram utilizadas a concentração C2, o pH 4,0 e as vazões de 5, 10 e 15 mL min<sup>-1</sup>. Após a condição com a concentração C2, repetiu-se o mesmo procedimento utilizando a concentração C3 e as mesmas condições de pH 4,0 e vazões de 5, 10 e 15 mL min<sup>-1</sup>. Após a passagens das soluções com pH 4,0, repetiram-se todos os procedimentos, citados anteriormente, com pH 6,0.

As soluções de CaCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> foram armazenadas em frascos de polietileno para posteriormente serem encaminhadas ao destino adequado. De acordo com Dhankhar e Hooda (2011), os metais contidos na solução podem ser recuperados através de precipitação, estabelecendo uma condição mais sustentável para a sua reutilização.

#### 4.4. Digestão nitro-perclórica das amostras e determinação da concentração dos metais (Cu, Mn e Zn)

Uma alíquota de 10 mL de cada amostra foi colocada em tubo digestor juntamente com 7,5 ml da solução nitroperclórica (ácido nítrico : ácido perclórico (4:1)), e deixados em repouso por no mínimo 12 horas. Em seguida os tubos foram colocados em bloco digestor com temperatura inicial de 80 °C durante 1 hora, aumentando em 10°C a cada 10 min até a temperatura de 210 °C.

Após a digestão completa, o extrato digerido foi transferido para balão de 50 mL onde o volume foi completado com água desmineralizada. Uma alíquota de cada amostra foi colocada em tubo de ensaio e posteriormente encaminhada para, o Laboratório Central da FCAV/UNESP, Câmpus Jaboticabal, para determinação por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Outra parte foi guardada como contraprova.

A determinação da concentração residual dos metais (Cu, Mn e Zn) nos efluentes dos reatores, para o estudo de adsorção, foi realizada em espectrômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 932 AA.

A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio em que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra (SKOOG, 2005). Os padrões utilizados nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica para a determinação dos metais Cu, Mn e Zn.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica linear (mg L <sup>-1</sup> )	Tipo de chama
Cu	324,7	0,5-2,0	AA
Mn	279,5	0,5-2,0	AA
Zn	213,9	0,5-2,0	AA

#### 4.5. Delineamento experimental e análise estatística.

Adotou-se o delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições para cada tratamento principal (testemunha, L1, L2 e L3). Foi efetuada a análise de variância com esquema fatorial para as variáveis concentração de metais (3), vazão (3) e pH (2).

Foram testadas as interações para concentração, vazão e pH.

Os resultados foram submetidos a análise de variância pelo teste F e as médias comparadas segundo teste de Tukey (5%), utilizando-se o programa ASSISTAT versão 7.7 beta.

Os valores utilizados para a análise estatística foram a  $q_{ads}$  - quantidade de cada metal adsorvido por unidade massa de sólidos voláteis do lodo contido no leito do reator contínuo. O valor de  $q_{ads}$  foi calculada por meio do balanço de massa de cada íon metálico contido na solução multielementar do afluente ( $C_a$ ) e efluente ( $C_e$ ) de cada reator, conforme a equação:

$$q_{ads} = \frac{(C_a - C_e) \cdot V}{M_{sv}}$$

Onde  $q_{ads}$  é a quantidade de metal adsorvido no lodo ( $mg\ kg^{-1}\ SV$ );  $C_a$  e  $C_e$  são os valores de concentrações contidas na solução inicial, afluente, e após a passagem, efluente, em cada reator, respectivamente ( $mg\ L^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução que alimentou o reator (L) e  $m_{sv}$  representa a massa de sólidos voláteis contida no leito de lodo de cada reator (kg).

A remoção dos metais foi determinada através da equação:

$$\eta = \frac{(C_a - C_e) \times 100}{C_a}$$

Onde  $\eta$  é o valor da remoção (%) dos metais (Cu, Mn e Zn) e  $C_a$  e  $C_e$  são as concentrações de cada metal contidas no afluente (solução inicial) e no efluente (após a passagem) dos reatores contínuos com leito de lodo, respectivamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O percentual de umidade, densidade, sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis e as concentrações de zinco, cobre e manganês estão representados na Tabela 6.

Não há legislação própria para lodo proveniente de resíduos agropecuários ou similares, adota-se a Resolução CONAMA n° 375 (Brasil, 2006), que trata especificamente, do lodo de esgoto.

Os requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado a agricultura deve conter no máximo 2800 e 1500 mg kg<sup>-1</sup> base seca, de zinco e cobre, respectivamente.

**Tabela 6.** Características dos lodos obtidos de reator anaeróbio horizontal (RAH) e reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), utilizados nos reatores contínuos com leito de lodo.

	RAH	UASB
Umidade (%)	98,4 ± 0,1	84,6 ± 0,6
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	9,90.10 <sup>-1</sup> ± 0,02	8,30.10 <sup>-1</sup> ± 0,01
ST (g L <sup>-1</sup> )	16,0 ± 1	154,0 ± 6
STF (g L <sup>-1</sup> )	9,5 ± 0,6	61,6 ± 6
STV (g L <sup>-1</sup> )	6,5 ± 0,6	92,4 ± 6
Zinco (g kg <sup>-1</sup> ST)	2,40 ± 0,20	4,88 ± 0,30
Cobre (g kg <sup>-1</sup> ST)	2,80 ± 0,20	1,40 ± 0,10
Manganês (g kg <sup>-1</sup> ST)	0,78 ± 0,07	0,75 ± 0,06

ST: Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis

Comparando os valores encontrados na caracterização do lodo, observa-se que para o lodo de RAH, o valor de zinco encontrado 2400 mg kg<sup>-1</sup> de base seca, está dentro do valor permitido, enquanto que para o cobre, o valor encontrado 2800 mg kg<sup>-1</sup> base seca está acima do valor máximo.

Para o lodo do reator UASB, o valor encontrado para o zinco foi de 4800 mg kg<sup>-1</sup> base seca e está acima do recomendado.

Quando se avaliou o metal cobre os valores foram da ordem de 1400 mg kg<sup>-1</sup> base seca, estando dentro dos padrões. Observa-se que ambos os lodos apresentaram valores acima do máximo estabelecido para um dos metais.

Para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,70. Neste trabalho ambos os lodos foram considerados estáveis.

A concentração de sólidos totais do lodo de RAH é menor quando comparada com o lodo de UASB. Em relação aos sólidos voláteis, percebe-se que também é maior no lodo UASB em relação ao de RAH.

O primeiro elemento em quantidade presente no lodo RAH é o Cu, seguido do Zn e Mn. Para o lodo de reator UASB, a ordem em quantidade foi de Zn, Cu e Mn.

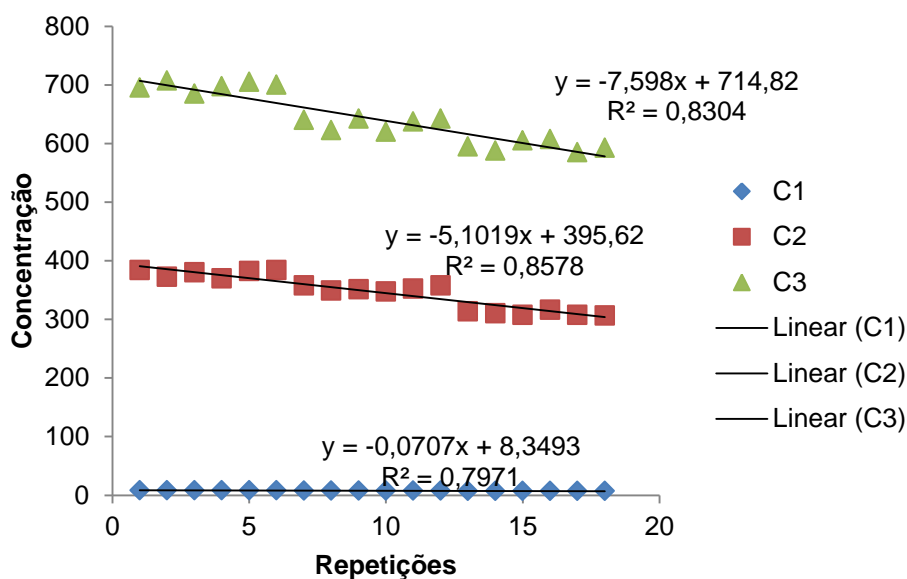
A presença desses metais no lodo é devido a utilização de Zn, Mn, Cu como suplementos na alimentação de suínos e por isso são encontrados em concentrações elevadas nos dejetos e conseqüentemente nos lodos (CAMPOS, 2015), e já indicam afinidade entre o lodo e os metais avaliados (Cu, Mn e Zn).

### **5.1. Influência da concentração da solução**

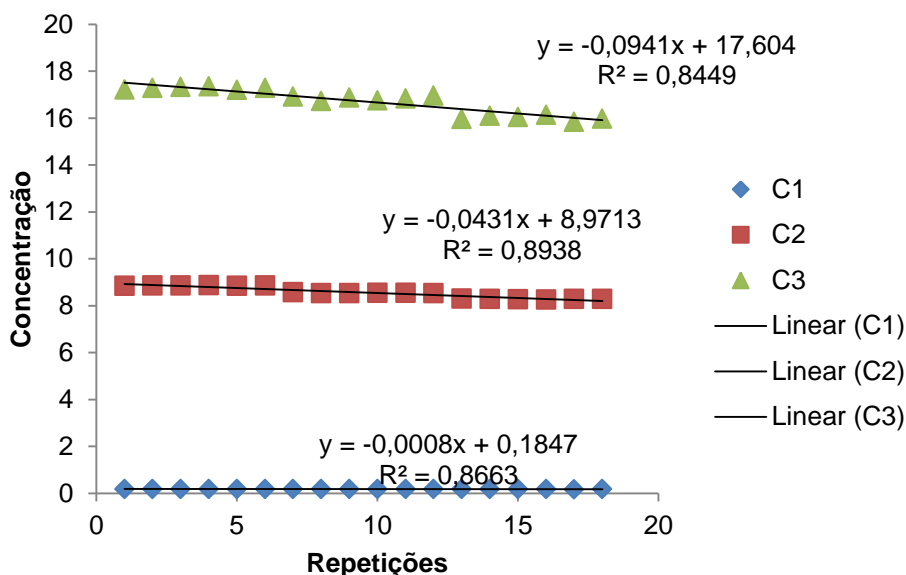
O efeito da concentração do metal é um dos fatores importantes na remoção metálica devido a capacidade de saturação dos sítios de adsorção.

Verificou-se para todos os tratamentos de lodo utilizados, quantidade significativamente maior de metal retida nos mesmos quando se utilizaram concentrações maiores (Figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12).

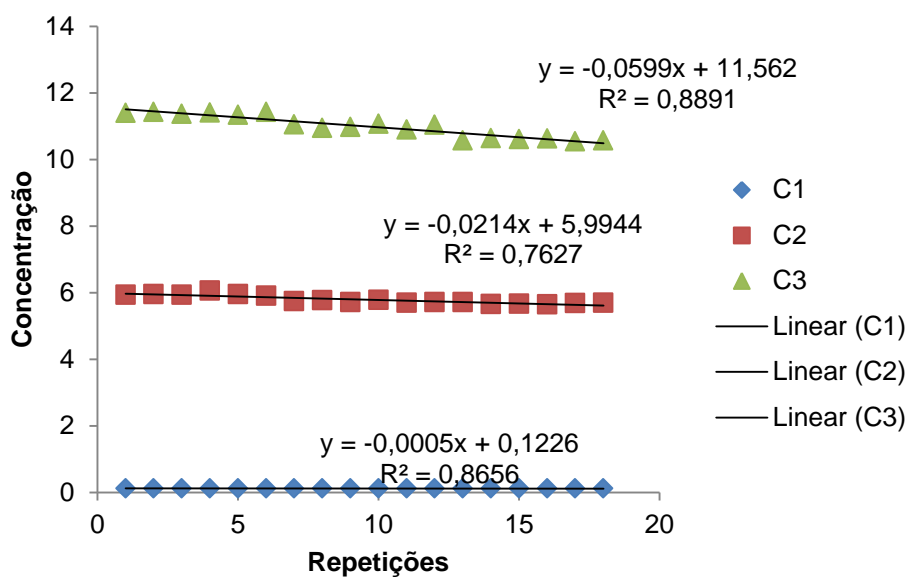
Resultado semelhante foi encontrado por CHEN et al. (2012) e KUSVURAN et al. (2012), e foi atribuído à elevada concentração de metais do afluente que proporciona maior força motriz para o processo vencer a resistência de transferência de massa. Quando se utiliza maior gradiente de concentração, o transporte ocorre mais rápido devido ao aumento do coeficiente de difusão ou coeficiente de transferência de massa (CHEN et al., 2012).



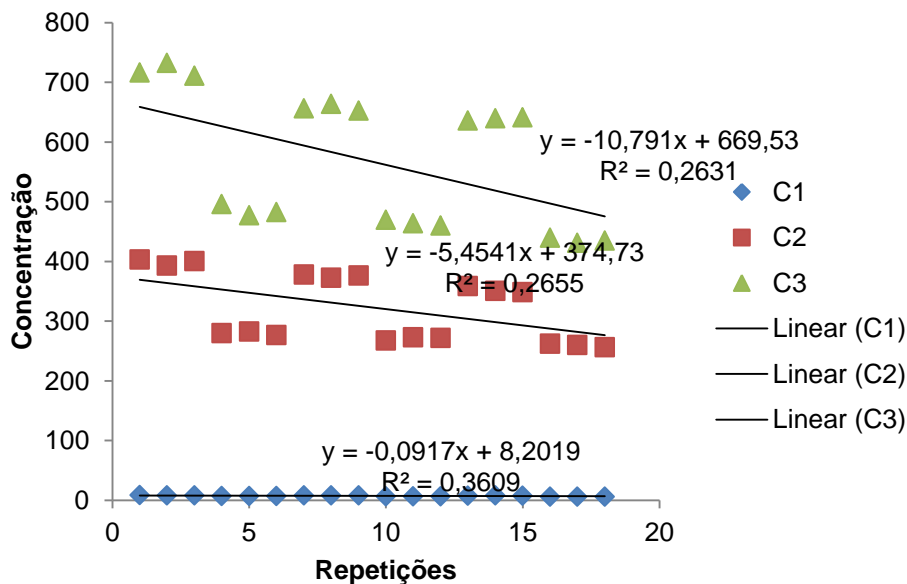
**Figura 4.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



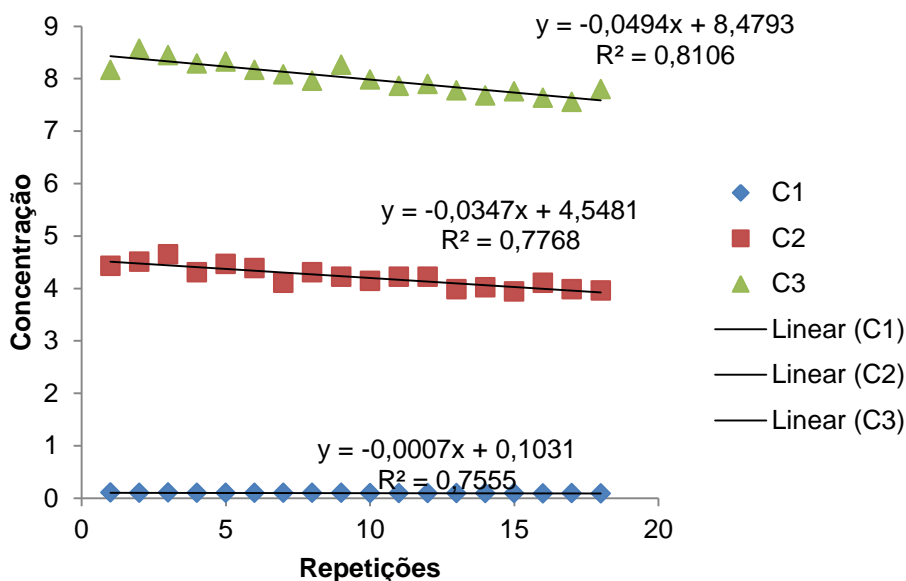
**Figura 5.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Cu, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



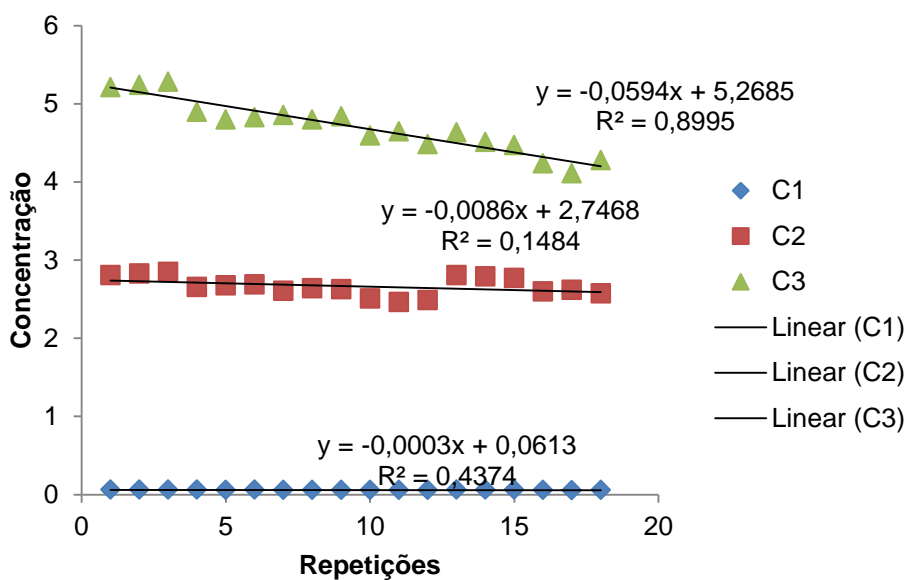
**Figura 6.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Cu, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



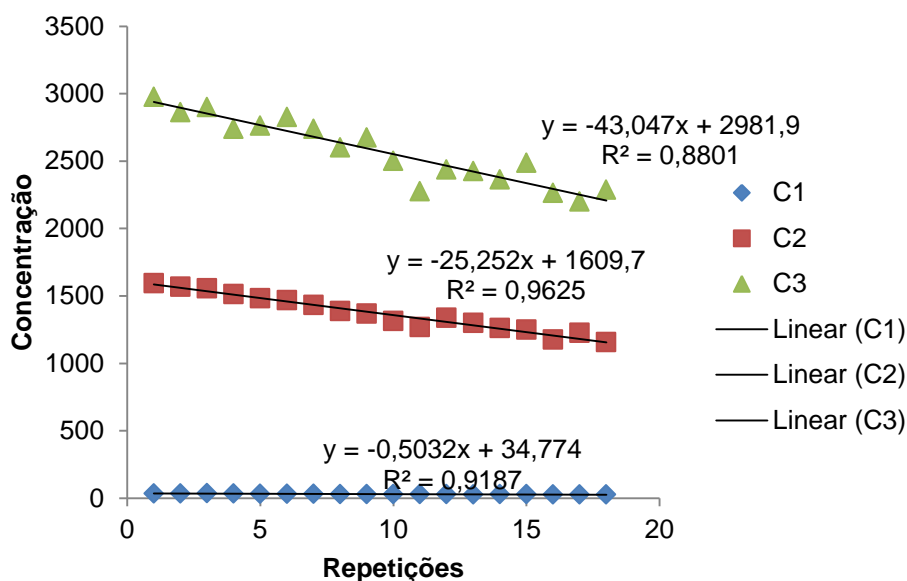
**Figura 7.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Mn, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



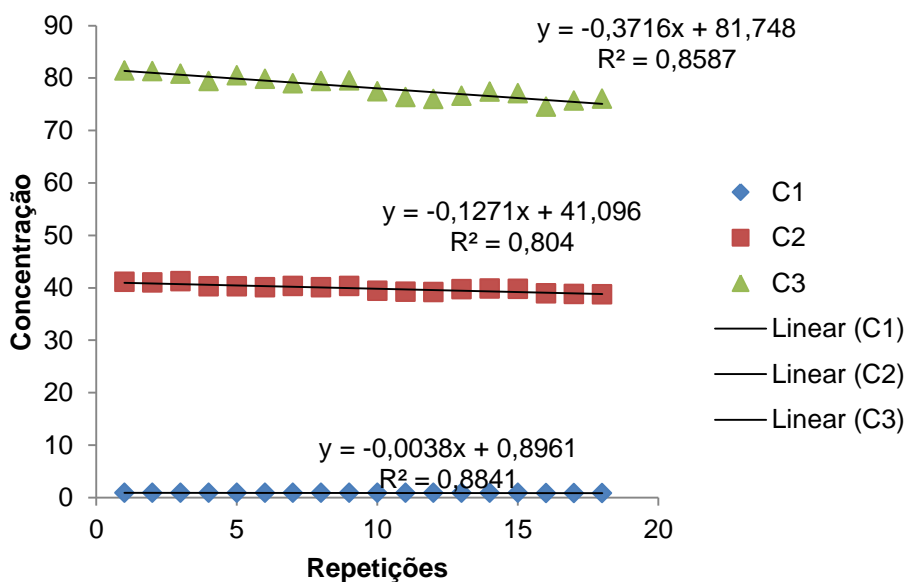
**Figura 8.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Mn, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



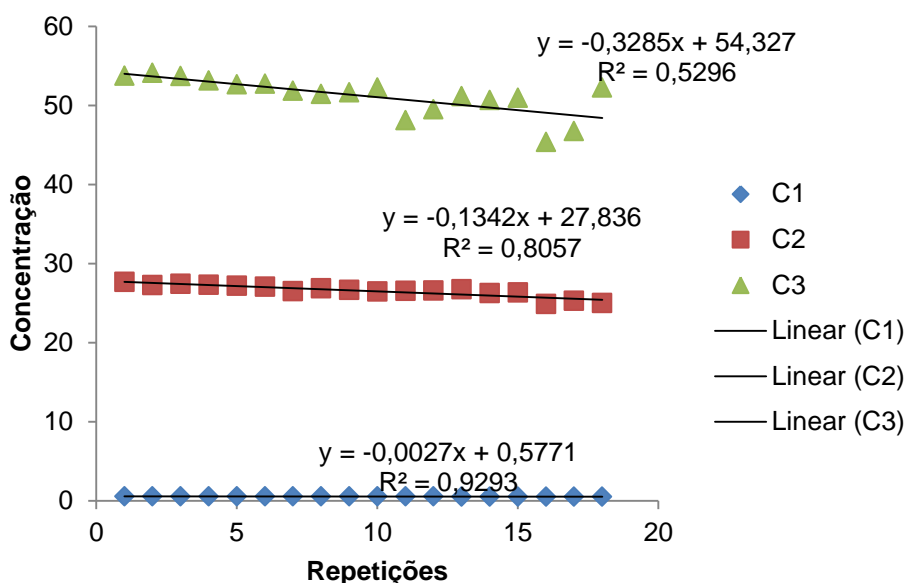
**Figura 9.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Mn, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 10.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 11.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo seco de RAH (L2), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 12.** Concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$  SV) do metal Zn, na fração volátil do lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

De acordo com Chen et al. (2012), o fato de se utilizar concentrações iniciais mais elevadas, leva a uma maior força motriz para a transferência de massa, portanto, a saturação do adsorvente é alcançada mais rapidamente, o que resulta na diminuição da capacidade de remoção.

Segundo Sandau et al. (1996), com o aumento da concentração de íons metálicos de equilíbrio, a capacidade de bioadsorção aumenta e a eficiência de bioadsorção diminui. Portanto, a capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ligantes na biomassa, pois existe uma quantidade finita de sítios e quanto menor a concentração, mais sítios estarão disponíveis para a adsorção.

Aksu e Dönmez (2006) afirmaram que a presença de outros elementos em uma mesma solução promove automaticamente uma competição pelos sítios de adsorção da biomassa, o que pode influenciar positiva ou negativamente a sorção de cada metal. Além disso, caso um dos metais se encontre em uma concentração mais elevada, este tende a ocupar mais rapidamente os sítios de ligação, fazendo com que a adsorção dos demais elementos seja automaticamente inferior.

Nesse trabalho, a utilização de  $\text{Zn}^{2+}$  foi maior em todas as três concentrações utilizadas, resultando em uma maior retenção desse metal no lodo.

## 5.2. Efeito da vazão (Q) da solução multielementar

Pode-se observar que a medida que a vazão aumentou, a quantidade de metais retida no lodo foi significativamente menor, e conseqüentemente a taxa de remoção diminuiu (Tabela 7).

Resultados semelhantes também foram observados por Chen et al. (2012), utilizando vazões de 5, 10 e 15 mL min<sup>-1</sup>. Verificou-se que a remoção de metais em sistemas de coluna de adsorção aumenta com a redução da vazão, em virtude do maior tempo de contato do soluto com o adsorvente. Porque à medida que a vazão aumenta, os volumes de ruptura dos metais estudados sofrem um decréscimo, assim como diminuem as capacidades de adsorção do material para cada metal. O aumento da vazão implica na redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) dos metais dentro da coluna.

**Tabela 7.** Concentrações (mg kg<sup>-1</sup> SV) dos metais Mn, Zn e Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes vazões do afluente (Q).

Vazão (Q)	Mn	Zn	Cu
Q1	288,5a	2225,4a	502,6a
Q2	266,6b	2166,0b	494,3b
Q3	216,6c	2080,6c	482,0c
<b>F</b>	200**	741**	187**
DMS	8,8	9,0	2,5
CV	7	1	1

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* - significativo a 1% de probabilidade (p<0,01); \* - significativo a 5% de probabilidade (p<0,05); ns - não significativo (p>0,05); CV = coeficiente de variação (%); DMS = diferença mínima significativa (mg kg<sup>-1</sup> SV).

Resultados similares foram encontrados por Vinodhini e Das (2010), que relataram que com vazões elevadas, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato presente na solução é insuficiente para uma adsorção mais efetiva, ou

seja, o tempo de residência do soluto no interior no reator não é longo o suficiente para que o íon metálico ocupe todos os sítios de adsorção disponíveis.

Quando se utiliza uma vazão mais elevada, a resistência à transferência de massa em relação ao filme externo na superfície do adsorvente tende a diminuir e o tempo de residência dos metais diminui, portanto, reduz o tempo de saturação, e por sua vez resulta em uma eficiência de remoção inferior (HAN et al., 2009).

### 5.3. Efeito do pH da solução multielementar

A dependência do pH no processo de adsorção de metais também tem sido muito descrita na literatura. O pH da solução é o mais importante regulador da biossorção, afetando a solubilização química dos poluentes, a atividade dos grupos funcionais nos biossorbentes e a competição com íons existentes na solução (FOMINA; GADD, 2014).

Observou-se interação significativa entre os dois valores de pH utilizados e os íons  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , não sendo verificada diferença apenas para o fator pH com íon  $Cu^{2+}$  (Tabela 8).

**Tabela 8.** Concentrações ( $mg\ kg^{-1}\ SV$ ) dos metais Mn, Zn e Cu, no lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em reator contínuo com leito de lodo sob o efeito de diferentes valores de pH.

pH	Mn	Zn	Cu
4,0	295,6a	2222,6a	493,2a
6,0	218,9b	2092,1b	492,7a
F	649**	1784**	0,3ns
DMS	6,0	6,1	1,7
CV	7	1	1

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* - significativo a 1% de probabilidade ( $p < 0,01$ ); \* - significativo a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ); ns - não significativo ( $p > 0,05$ ); CV = coeficiente de variação (%); DMS = diferença mínima significativa ( $mg\ kg^{-1}\ SV$ ).

Dos diversos fatores que interferem no desempenho da biossorção, o pH possui um papel importante, pois influencia a distribuição de carga superficial do biossorvente e o comportamento dos metais em solução (ESPOSITO et al., 2002).

A importância do pH na remoção dos metais ficou constatada para os metais Mn e Zn, sendo o valor de pH 4,0 o mais eficiente. Isso pode ser confirmado com o trabalho de Wu et al. (2012), que utilizaram lodo aeróbio e anaeróbio, e relataram que em pH superior a 5 os cátions de  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  precipitam na forma de hidróxidos insolúveis, indicando que esses valores de pH estão acima do pH ótimo.

Com valores de pH menores, as remoções são muito baixas porque sob forte solução ácida os íons de hidrogênio competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do biossorvente (WU et al., 2012).

Paduraru et al. (2015) e Vijayaraghavan e Joshi (2014) relataram a eficiência máxima com pH em torno de 4,5 para os íons  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  respectivamente.

Para o metal Cu, pode ser citado o trabalho realizado por Laus e Fávère (2011), que constataram valor máximo de adsorção de  $Cu^{2+}$  em pH próximo a 6,0. Wu et al. (2012) utilizaram lodo aeróbio e anaeróbio e Wang et al. (2011) lodo de esgoto e o pH ótimo foi 5,0. Kusvuran et al. (2012) relataram melhores resultados com valores de pH entre 5 e 6 quando realizou a adsorção de  $Cu^{2+}$  utilizando lodo aeróbio. O valor de pH 4,0 foi relatado por Hammami et al. (2007) utilizando lodo aeróbio. Os resultados desses trabalhos evidenciam que para este metal existe flexibilidade no valor do pH ótimo.

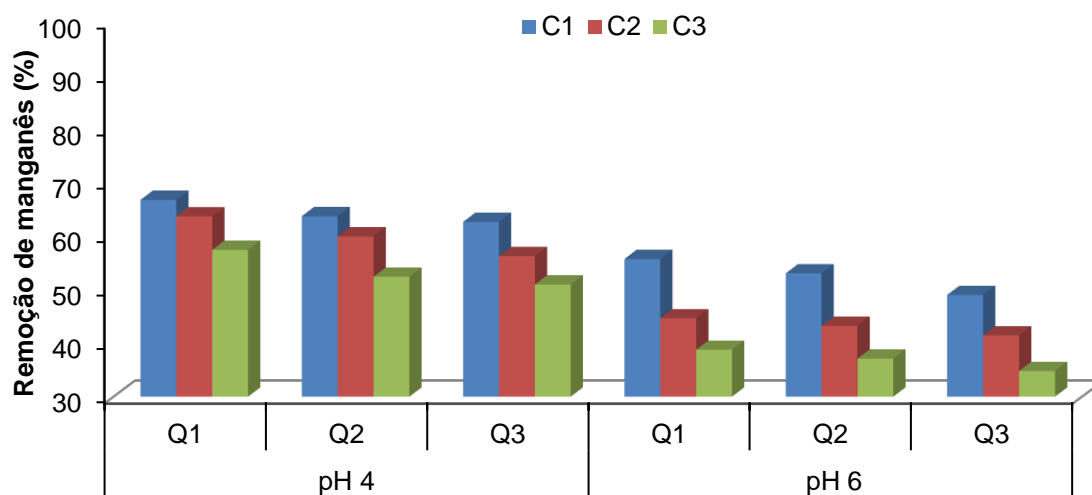
Em geral, os trabalhos publicados mostram que comportamentos diferenciados são obtidos dependendo do adsorvente utilizado e dos metais a serem removidos. Isso significa que podem ser aplicadas diferentes estratégias na remoção dos metais dependendo das características do efluente que se deseja tratar (HAWARI; MULLIGAN, 2006).

#### **5.4. Efeito conjunto da concentração (C), vazão (Q) e pH da solução multielementar sobre a eficiência de remoção dos metais**

A utilização dos fatores C, Q e pH revelou diferentes resultados de remoção dos metais estudados, bem como a melhor condição para cada um deles.

Os resultados de eficiência de remoção de Mn estão mostrados nas Figuras 13, 14 e 15. Verificou-se que os valores de eficiência de remoção de Mn variaram de 31 a 70%.

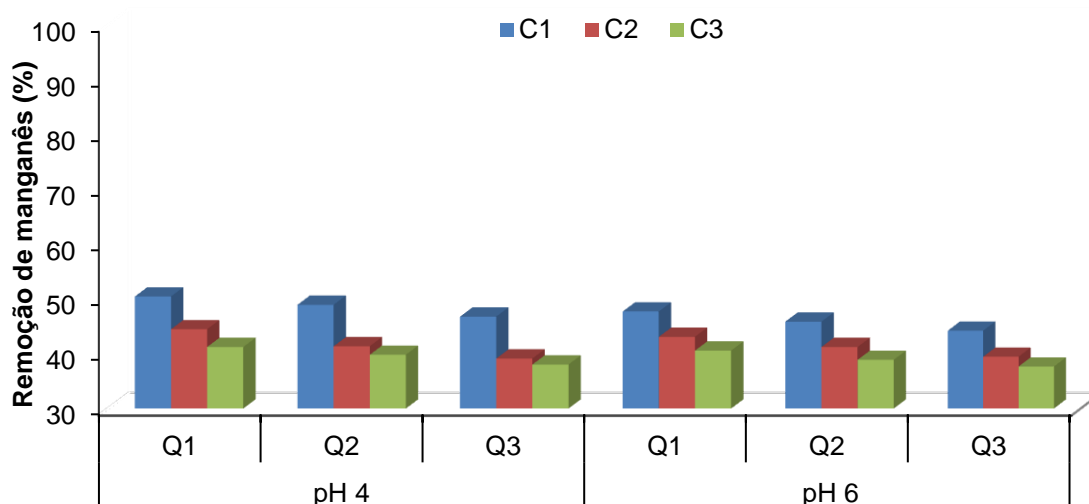
O resultado mais eficiente foi encontrado quando se utilizou lodo de RAH in natura, juntamente com o menor valor de concentração e vazão, com pH 4,0 (Figura 13).



**Figura 13** Remoção de manganês (%), utilizando lodo de RAH in natura.

Para esse metal, a utilização de biomassa viva (lodo in natura) demonstrou ser mais eficiente em relação ao uso de biomassa inativa (lodo seco), atingindo o valor máximo de eficiência de remoção de 70%. Em estudo realizado por Peng et. al. (2008), utilizando a bioacumulação através de biomassa de plantas, foi encontrado o valor máximo de eficiência de remoção de Mn de 86%.

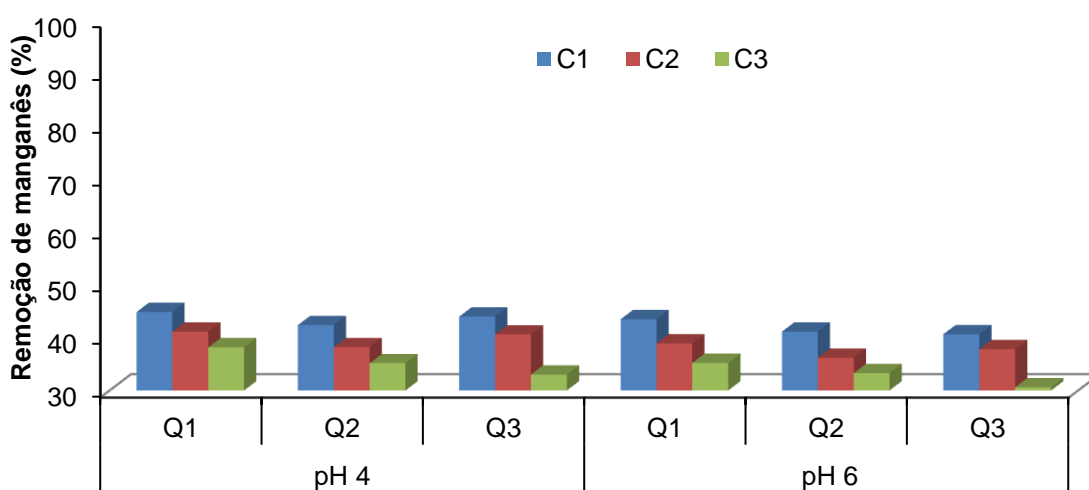
O maior valor de eficiência de remoção de Mn com biomassa morta foi de 51%, com a utilização do lodo de RAH seco com pH 4,0 (Figura 14).



**Figura 14.** Remoção de manganês (%) utilizando lodo de RAH seco.

Em trabalho realizado por Wu et al. (2012), utilizando biomassa morta de lodo anaeróbico e solução de metais com pH 5 e temperatura de 20°C, o valor de eficiência de remoção de Mn foi de 43 %.

Os menores valores de eficiência de remoção de Mn, abaixo de 50%, foram observados com o uso do lodo de UASB seco (Figura 15); demonstrando que o armazenamento desse lodo prejudicou as suas características de adsorção de Mn.

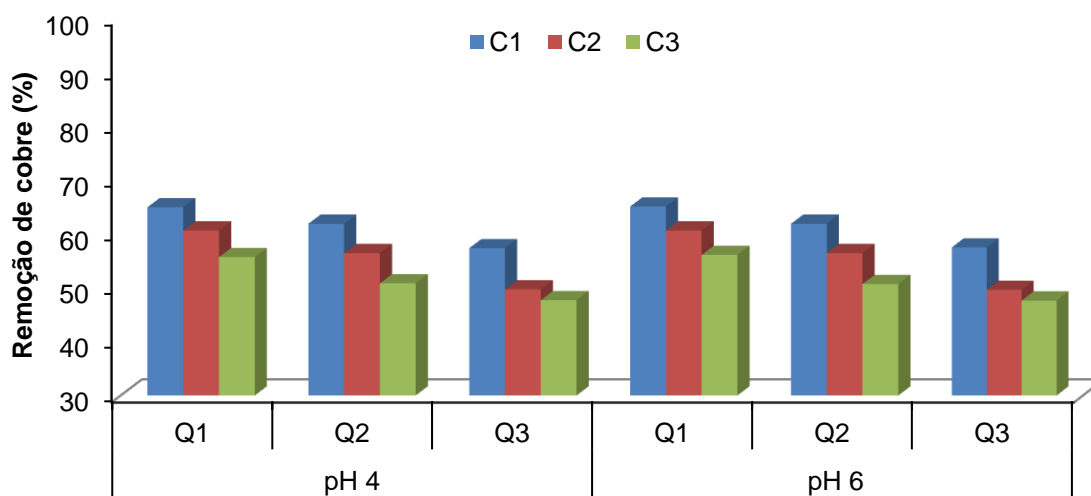


**Figura 15.** Remoção de manganês (%) utilizando lodo de reator UASB seco.

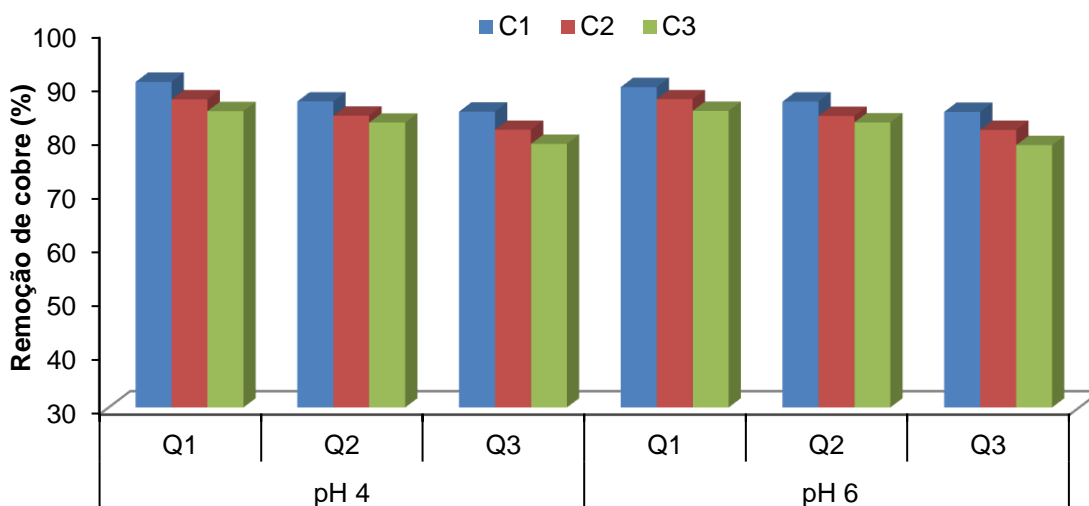
Os resultados de eficiência de remoção de Cu estão mostrados nas Figuras 16, 17 e 18. Verifica-se que os valores de eficiência de remoção de Cu variaram de 47,5 a 91%.

Os resultados mais eficientes foram encontrados quando se utilizou lodo seco, de RAH ou UASB, juntamente com o menor valor de concentração e vazão, atingindo eficiências de remoção de Cu acima de 90% (Figuras 17 e 18). Para o Cu não houve diferença quanto à variação de pH 4,0 e 6,0. Wu et al. (2012), utilizando biomassa morta de lodo anaeróbio e solução de metais com pH 5 e temperatura de 20°C, encontraram o valor para a eficiência de remoção desse metal em torno de 49%.

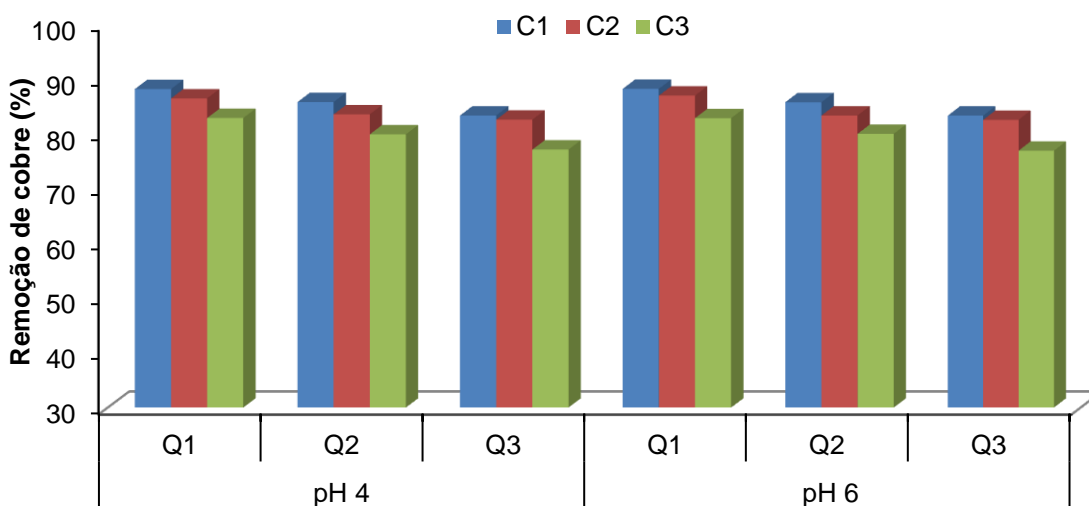
O resultado da eficiência de remoção de Cu com o lodo de RAH in natura chegou a 65% (Figura 16). Em estudo realizado por Peng et. al. (2008), na remoção através de biomassa viva de plantas, foi encontrado o valor máximo de eficiência de remoção de Cu de 70%.



**Figura 16.** Remoção de cobre (%) utilizando lodo de RAH in natura



**Figura 17.** Remoção de cobre (%) utilizando lodo de RAH seco



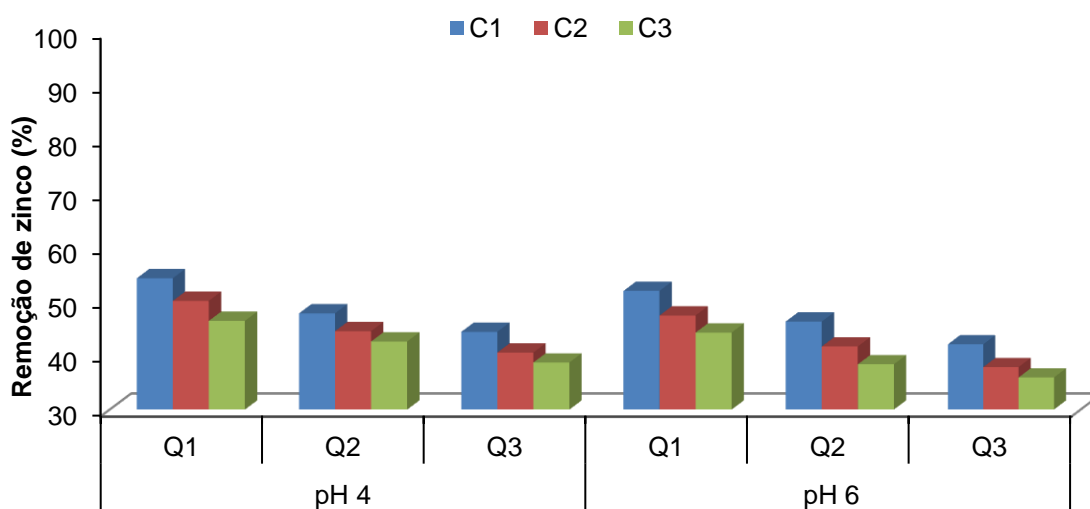
**Figura 18.** Remoção de cobre (%) utilizando lodo de reator UASB seco

Os resultados de eficiência de remoção de Zn, são mostrados nas Figuras 19, 20 e 21. Verifica-se que os valores de remoção de Zn variaram de 36 a 88 %.

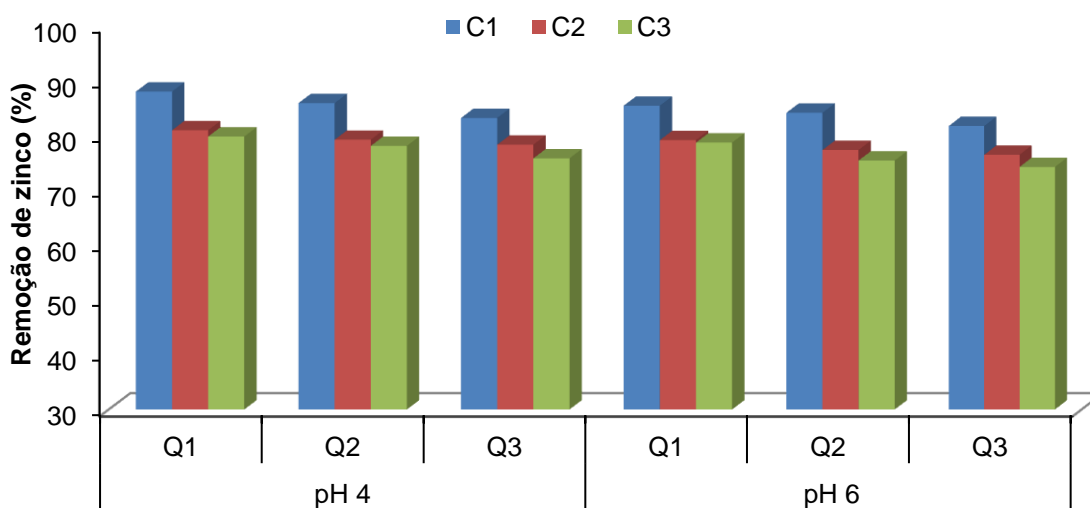
O melhor resultado foi encontrado quando se utilizou o lodo de RAH seco, juntamente com o menor valor de concentração e vazão, com pH 4,0, atingindo eficiência de remoção de Zn de 88% (Figura 20). Comportamento semelhante foi verificado com o lodo de UASB seco, contudo os valores máximos de eficiência de remoção foram poucos menores, na faixa de 80 a 85% (Figura 21). Wu et al. (2012), utilizando biomassa inativa de lodo anaeróbico e solução de metais em pH 5 e

temperatura de 20°C, encontraram valor máximo inferior, com eficiência de remoção em torno de 45 %.

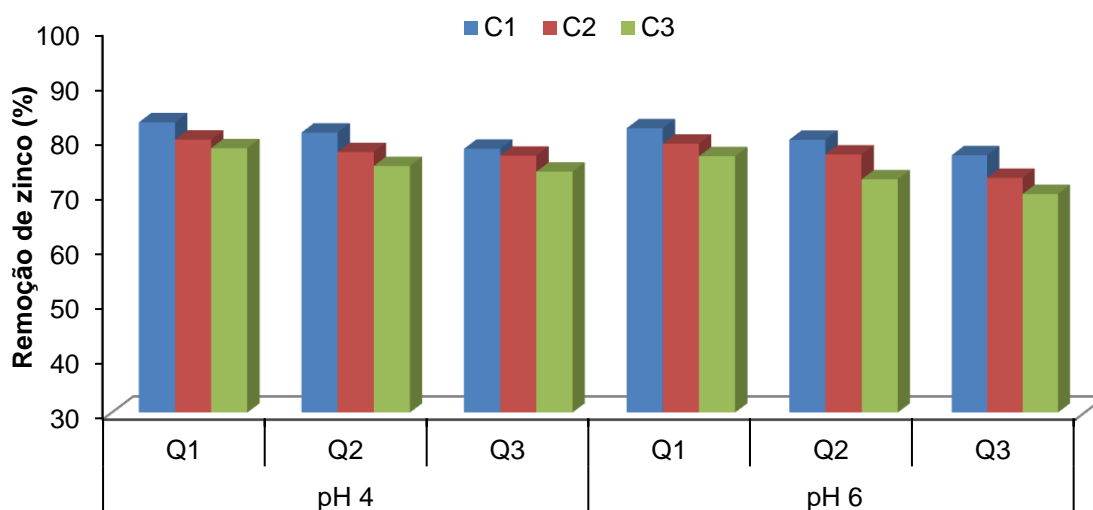
O valor máximo de eficiência de remoção de Zn com o uso do lodo de RAH in natura foi de 55% (Figura 19). Em pesquisas realizadas por Peng et. al. (2008) e Melčáková e Růžovič (2010), utilizando biomassa viva de plantas e algas, foram encontrados o valores máximos de eficiência de remoção superiores, de 67% e 77%, respectivamente.



**Figura 19.** Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator RAH in natura



**Figura 20.** Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator RAH seco.



**Figura 21.** Remoção de zinco (%) utilizando lodo de reator UASB seco.

Neste trabalho não foi avaliada a eficiência da dessorção, através dos valores de metais recuperados na solução regenerante, porém, como foi feita a regeneração dos biossorbentes com a solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e os lodos foram utilizados para o estudo dos demais tratamentos, com remoções elevadas dos metais estudados, pode-se inferir que a regeneração foi efetiva. Comparando-se com trabalhos utilizando os mesmos metais e com o estudo de dessorção (HAWARI; MULLIGAN, 2006; WANG et al., 2011; HASAN et al., 2012; REZGUI et al., 2015 e SCHIEWER; VOLESKY, 2000), a troca iônica foi descrita como o principal mecanismo de adsorção dos metais.

Em trabalho feito por Hawari e Mulligan (2006) foi encontrado valor de 82% de dessorção para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , inferindo que o principal mecanismo foi a troca iônica e o restante foi atribuído ao processo de complexação/quelação. Para esse mesmo metal, Wang et al. (2011) obteve resultados de dessorção de atingindo 60%, atribuindo esse fato ao mecanismo de troca iônica e o restante a formação de complexos.

Hasan et al. (2012) relataram, em seu trabalho que após a dessorção do lodo utilizando HCl, pode-se apontar como sendo a troca iônica o principal mecanismo entre os grupos funcionais e o íon  $\text{Mn}^{2+}$ . Esses autores, em estudo de dessorção utilizando HCl  $0,1 \text{ mol/L}$  para o íon  $\text{Mn}^{2+}$ , com biomassa de *Bacillus* sp. e lodo aeróbio, mostraram que 86,5 e 90,2% dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  foram recuperados.

A troca iônica também foi relatada como responsável pela adsorção de zinco em lodo estudado por Rezgui et al. (2015). Portanto, troca iônica pode ser inferida como o principal mecanismo de adsorção dos metais estudados.

A possibilidade de regeneração do material adsorvente é uma solução econômica, que permite trabalhar em altos fluxos por longos períodos de tempo (SCHIEWER; VOLESKY, 2000).

### **5.5. Tratamento com lodo de RAH in natura**

Os resultados das interações das condições aplicadas nos reatores contínuos com leito de lodo in natura de RAH demonstram que para os metais Zn e Mn, a maior adsorção ocorreu com a utilização de concentração do menor valor de concentração, vazão Q1 (Tabela 7) e pH 4,0 (Tabela 8), seguindo o mesmo resultado para o metal Cu, com exceção de não haver diferença quanto à variação de pH 4,0 e 6,0.

O mecanismo a ser apontado na remoção de metais com este lodo é a bioacumulação, já que nesse tratamento, o mesmo está na forma in natura e isto inclui em sua composição, micro-organismos que poderiam fazer com que acontecesse o fenômeno de bioacumulação desses metais.

Segundo Hawari e Mulligan (2006), a biomassa microbiana é considerada um trocador de íons de origem biológica através de processos de biossorção e bioacumulação, e podem ser observados para os metais como o Zn, Cu, Mn e Mg.

Em estudo realizado por Mazareli (2014), verificando a co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa, foi relatado que grande parte das remoções de metais obtidas deveu-se a biomassa microbiana presente no lodo anaeróbio que foi inoculado e desenvolveu-se nos reatores.

Vários trabalhos relataram o uso de micro-organismos para remoção desses metais em água (YANG et al., 2015; ÖZDEMİR et al., 2013; HASAN et al., 2012; ÖZDEMİR et al., 2012; FUKUNAGA; ANDERSON, 2011; VELÁSQUEZ; DUSSAN, 2009).

Outro fato a ser destacado é que no lodo in natura, verifica-se a presença de substâncias húmicas. Essas são misturas heterogêneas, originadas pela degradação biológica de resíduos animais e vegetais e da atividade de micro-organismos e possuem diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura, inclusive grupos oxigenados, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos, fornecendo propriedades que influem diretamente na complexação de diferentes espécies metálicas (ROSSI et al., 2011).

Segundo Arican et al. (2000), a forte atração dos metais pelo lodo ocorre devido à formação de ácidos húmicos pela hidrólise da matéria orgânica presente no lodo; essas substâncias apresentam grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas, fenólicas e alcoólicas, que funcionam como ligantes aniônicos responsáveis pelos sítios de sorção que capturam os metais em solução.

Estudo realizado por Rosa et al. (2007), avaliando a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes em substâncias húmicas utilizando filtro de papel, demonstraram que o íon  $\text{Mn}^{2+}$  apresentou menor remoção dentre os quatro metais estudados, evidenciando forte interação entre esse metal e as substâncias húmicas.

Verifica-se que para o lodo in natura, a ordem de remoção foi  $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Resultado semelhante foi obtido por Boteroa et al. (2014), os quais determinaram a ordem de afinidade das substâncias húmicas extraídas dos sedimentos pelas espécies metálicas e relataram que as mesmas apresentaram capacidade de complexação, sendo  $\text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ , confirmando que os três metais estudados possuem capacidade para formar complexos.

Rosa et al. (2007) relataram que a interação entre íons metálicos e substâncias húmicas apresentam vários tipos de ligações e os metais podem se distribuir em trocas complexas entre solução e fase sólida. Transporte, complexação, biodisponibilidade e ação de metais no ambiente dependem também da estabilidade do complexo substâncias húmicas-metal.

O estudo com este material na forma in natura revelou sua capacidade de bioacumulação, apontando para reduzidos custos de operação, já que o mesmo dispensa gastos energéticos para sua transformação (secagem e trituração), apresentando sucesso para as espécies metálicas estudadas em menores concentrações. Outra relevância apontada é que este lodo se manteve estável frente

à utilização dos valores de concentração de metais das soluções utilizadas e da regeneração com a solução de  $\text{CaCl}_2$ , não demonstrando toxicidade ou inativação ao ponto de inviabilizar o processo de bioacumulação.

Os valores de metais utilizados revelaram não afetar as condições operacionais do lodo in natura, permitindo que estudos posteriores sejam realizados com valores mais elevados.

## **5.6. Tratamento com lodo de RAH e UASB seco a 50°C**

Os resultados das interações das condições aplicadas nos reatores contínuos com leito de lodo de RAH e UASB seco demonstram que para os metais Zn e Mn, os valores encontrados foram provenientes do tratamento utilizando concentração C1 (Tab. 7), vazão Q 1 (Tab. 8) e pH 4,0 (Tab. 9), seguindo o mesmo resultado para o metal Cu, com exceção de não haver diferença quanto à variação de pH 4,0 e 6,0.

Verifica-se que para os metais Zn, Mn e Cu, as condições favoráveis quando se utilizou lodo de RAH e UASB foram semelhantes às encontradas quando se utilizou lodo de reator RAH in natura.

Nos tratamentos utilizando lodo de RAH e UASB, que passaram por processo de secagem em estufa e trituração antes da colocação no reator, o objetivo era evidenciar a ocorrência do mecanismo de bioissorção, de modo diferente ao que ocorreu quando se utilizou lodo in natura. Wu et al. (2012) descreveram a adsorção de Cu, Mn e Zn em lodo seco e relataram a bioissorção como principal mecanismo de remoção dos íons metálicos.

Hawari e Mulligan (2006) estudaram a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , e  $\text{Ni}^{2+}$  em coluna de leito fixo utilizando lodo anaeróbio seco como bioissorvente. Esses autores observaram grande eficiência de remoção e relataram que os mecanismos de bioissorção da superfície celular são independentes do metabolismo e baseiam-se em interações físico-químicas entre o metal e os grupos funcionais da parede celular.

Hawari e Mulligan (2006) também citaram que o lodo anaeróbio possui elevada resistência mecânica e, mesmo em ambientes químicos agressivos (ácido ou

básico), esse material demonstrou excelente estabilidade, sem danos estruturais visíveis. Os lodos de RAH, in natura e seco, e de UASB, seco, também apresentaram aparência íntegra após os vários ensaios.

Segundo estes autores, diversos mecanismos diferentes têm sido propostos para explicar a bioadsorção de metais pela biomassa microbiana inativada, incluindo microprecipitação, troca iônica, e complexação. Em virtude da complexidade da maior parte das paredes celulares, é muito provável que todos estes processos de ligação ocorram no sistema ao mesmo tempo. Oliveira, Vazoller e Foresti (1997) realizaram microscopia eletrônica de varredura e análise de raio X (EDX) de grânulos de lodo de reatores UASB, tratando águas residuárias de suinocultura, e detectaram precipitados de metais com enxofre e fósforo adjacentes às células microbianas. Na avaliação da composição química dos lodos de RAH e UASB já foram encontradas altas concentrações de Cu, Mn e Zn (Tabela 6); indicando a afinidade dessa biomassa por esses metais.

De acordo com Michalak et al. (2013), a bioadsorção é um processo rápido e reversível de ligação de íons a partir de soluções aquosas, com grupos funcionais que estão presentes na superfície da biomassa. Observou-se que mesmo com a maior vazão, que correspondeu a TDH de 1,5 h; ocorreu remoção dos metais, embora com menores eficiências quando comparado com as menores vazões.

A constituição do material biológico é complexa e a variedade de componentes estruturais presentes na biomassa significa que muitos grupos funcionais são capazes de interagir com as espécies metálicas, por exemplo, carboxila, fosfato, hidroxila, amino, tiol, etc, em diferentes graus e influenciada por fatores físico-químicos (FOMINA; GADD, 2014). Esse mesmo autor considera que a bioadsorção é resultado da interação eletrostática e também da formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes nas biomassas, quando estes possuem afinidade química pelo metal. Ficou evidenciado que os lodos utilizados apresentaram afinidade pelos metais avaliados, mas que há variações acentuadas entre os metais e o modo de utilização do lodo (in natura e seco). Além da influência do pH, vazão e concentração. Contudo, mantendo remoções acima de 70% para Cu e Zn em lodo seco, independente do pH, vazão e concentração, nas faixas utilizadas neste trabalho.

Vários autores descreveram o uso do lodo como biossorvente para a remoção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  (ONG et al., 2013; KUSVURAN et al., 2012; HAMMAINI et al., 2007),  $\text{Zn}^{+2}$  (REZGUI et al., 2015; KATAL et al., 2012; WU et al., 2012) e  $\text{Mn}^{+2}$  (VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2014; HASAN et al., 2012), com resultados positivos, como foram evidenciados neste trabalho.

A ordem de seletividade para os íons metálicos nos lodos secos de RAH e UASB foi de  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . Em estudo realizado por Wu et al. (2012) utilizando dois tipos de lodo (aeróbio e anaeróbio), a ordem de seletividade foi a mesma. Esses autores também verificaram que a maior adsorção desses metais ocorreu em lodo seco anaeróbio quando comparado ao lodo seco aeróbio.

Em relação à quantidade de lodo utilizada nos tratamentos, e a remoção dos metais contidos na solução, o lodo in natura demonstrou ser mais eficiente, pois a relação custo/benefício foi maior, já que se utilizou uma quantidade 62,5 e 6,5 vezes maior de lodo RAH e UASB para se conseguir chegar aos 485 g de material que foi utilizado na coluna, além do fato de a utilização na forma in natura dispensar gastos dispendiosos como tratamentos de secagem e trituração.

Os estudos revelaram aplicação prática dos três biossorventes analisados, podendo servir de subsídio para outros trabalhos que visem tornar a utilização desses biossorventes parte integral ou parcial de instalações para tratamento de águas residuárias

## 6. CONCLUSÕES

Os três tipos de lodo (in natura e seco de RAH e seco de UASB) demonstraram ser eficientes para remoção dos metais avaliados. A remoção dos metais foi dependente do pH da solução para os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , sendo o pH 4,0 o valor ótimo. Para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  não houve diferença entre o pH 4,0 e 6,0. Quanto maior a concentração de metais na solução, menor a eficiência de remoção. Os valores de concentração não demonstraram toxicidade para as células dos micro-organismos presentes, possibilitando seu uso em ciclos posteriores e permitindo que estudos posteriores sejam realizados com valores mais elevados.

Para o íon  $Mn^{2+}$  a maior eficiência foi encontrada no lodo in natura de RAH, e para os íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  os melhores resultados foram obtidos com a utilização do lodo de RAH seco a  $50^{\circ}C$ .

As maiores eficiências de remoção ocorreram com a menor vazão.

A reutilização do lodo em ciclos de adsorção-dessorção foi possível com a utilização da solução regenerante de  $CaCl_2$ .

Os resultados obtidos demonstram que os biossorbentes podem ser aplicados no pós-tratamento de efluentes com concentrações remanescentes desses metais, que necessitem de polimento para a disposição final, atendendo aos limites legais de qualidade de água do corpo receptor.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD, A. A.; TIDBALL, A. M.; KUMAR, K. K.; NEELY, M. D.; ESS, K. C.; ERIKSON, K. M.; BOWMAN, A. B. Genetic risk for Parkinson's disease correlates with alterations in neuronal manganese sensitivity between two human subjects. **Neurotoxicology**, v. 33, n. 6, p. 1443-1449, 2012.

ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIHTEL, J. C. Em Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: Propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 4, p. 391-470, 2005.

AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. **Process Biochem.** v. 41, p. 860–868, 2006.

ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1, p. 482-488, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 19.ed. Washington, 2005, 312p.

ARICAN, B.; GOKCAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1307-1315, 2002.

ASTM D2854-96 Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. (2000).

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, 2001.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a riview. **Journal of hazardous materials B97**, p. 219-243, 2003.

BARREIROS, R. M.; GONÇALVES, J. L. M.; SANSÍGOLO, C. A.; POGGIANI, F. Modificações na produtividade e nas características físicas e químicas da madeira de *Eucalyptus grandis* causadas pela adubação com lodo de esgoto tratado. **Revista Árvore**, v. 31, n. 1, p. 103-111, 2007.

BARROS, A. J. M. **Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção**. 2006. 156 f. Tese de Doutorado. Universidade federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Paraíba, 2006.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. **A. Impacto ambiental do uso do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 312 p.

BOTEROA, W. G.; DE OLIVEIRA SOUZAA, S.; SANTOSA, O. S.; DE OLIVEIRAB, L. C.; BASTOS, C. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 943-949, 2014.

CAMPOS, G. **Gestão de resíduos na suinocultura do Distrito Federal sob a ótica da produção mais limpa**. 2015.

CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547-565, 2011.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v.113, p.114-120, 2012.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation, the prospects for practical applications. **Environmental International**, v. 36, n. 3, p. 299-30, 2010.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; Aplicação de biossólido de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação, CETESB: São Paulo, 1999.

CONAMA—Conselho Nacional do Meio Ambiente— Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes,” Brasília, Brasil, 2005.

CONAMA—Conselho Nacional do Meio Ambiente— Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006, “Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e da outras providências,” Brasília, Brasil, 2006.

CONAMA—Conselho Nacional do Meio Ambiente— Resolução nº 430, de 11 de maio de 2011, “Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA,” Brasília, Brasil, 2011.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de nutrientes. São Paulo: Manole, 2009.  
CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. Uma revisão sobre o zinco. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, Valinhos, v. 15, n. 1, p. 207-222, 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.

DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SULAK, MT.; KOBYA, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2, p. 480-487, 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 220–229, 2008.

DHANKHAR, R.; HOODA, A. Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. **Environmental technology**, v. 32, n. 5, p. 467-491, 2011.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. (2014). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia.**

DUFFUS, J. H. "Heavy metals": a meaningless term?. **Chemistry International**, v. 23, n. 6, 2001.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIO, F. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 3, p. 307-313, 2002.

FLOUTY, R.; ESTEPHANE, G. Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: a comparative study. **Journal of environmental management**, v. 111, p. 106-114, 2012.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

FUKUNAGA, A; ANDERSON, M. J. Bioaccumulation of copper, lead and zinc by the bivalves *Macomona liliana* and *Austrovenus stutchburyi*. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 396, n. 2, p. 244-252, jan. 2011.

GADD, G. M.; RHEE, Y. J.; STEPHENSON, K.; WEI, Z. Geomycology: metals, actinides and biominerals. **Environmental Microbiology Reports**, v. 4, n. 3, p. 270-296, 2012.

HAMMAINI, A.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. **Journal of Environmental Management**, v. 84, n. 4, p. 419-426, 2007.

HAN, R. P.; ZOU, L. N.; ZHAO, X.; XU, Y. F.; XU, F.; LI, Y. L.; WANG, Y. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. **Chem. Eng.** v. 149, p. 123-131, 2009.

HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S.; KOFLI, N. T.; KAMARUDIN, S. K. Isotherm equilibria of  $Mn^{2+}$  biosorption in drinking water treatment by locally isolated *Bacillus* species and sewage activated sludge. **Journal of environmental management**, v. 111, p. 34-43, 2012.

HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 187-198, 2006.

ILHENFELD, R. G. K.; PEGORINI, E. S.; ANDREOLI, C. V. Fatores limitantes. In : **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Rio de Janeiro : PROSAB; FINEP, 1999.

KATAL, R.; ZARE, H.; RAHMATI, H. T.; DARZI, G. N. Biosorption of zinc from aqueous solutions using dried activated sludge. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 11, n. 4, p. 857-865, 2012.

KUSVURAN, E.; YILDIRIM, D.; SAMIL, A.; GULNAZ, O. A study: Removal of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass", **CLEAN-Soil, Air, Water**, v. 40, n. 11, p. 1273-1283, 2012.

LAUS, R.; FÁVERE, V.T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin triphosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8769-8776, 2011.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LESVEN, L.; SKOGVOLD, S. M.; MIKKELSEN, O.; BILLON, G. Determination of manganese in natural media by anodic stripping voltammetry using a rotating solid silver amalgam electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3, p. 274-279, 2009.

MALVESTIO, A. C. **Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo. (Monografia)**. Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 71 p.

MARANDI, R. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by dead fungal biomass of *Phanerochaete crysosporium*: batch and fixed bed studies. **Can. J. Chem. Eng. Technol**, v. 2, p. 8-22, 2011.

MARMIER, N. Metal ion adsorption on silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P.; HUBBARD, A. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Paris: Taylor & Francis, p. 3265-3282, 2002.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. **Bioresource technology**, v. 69, n. 3, p. 223-229, 1999.

MAZARELI, Raissa Cristina da Silva. Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2014.

MC BRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as na adsorbent. **Journal of hazardous materials B122**, p. 161-170, 2005.

MELČÁKOVÁ, I.; RŮŽOVIČ, T. Biosorption of zinc from aqueous solution using algae and plant biomass. **Nova Biotechnologica**, v. 10, n. 1, p. 33-43, 2010.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p.1389-1416, 2013.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; DÍAZ MORA, N. Removal of heavy metals Cd (II), Cu (II) and Zn (II) biosorption process by using the macrophyte *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 355-362, 2013.

MONTEIRO, R. A.; BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. Uso das fibras de coco na biossorção de chumbo em águas residuárias industriais. In: VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM. Anais... São Paulo: AUGM AMBIENTE, 2009. p. 1-15.

MOREIRA, C. S.; **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.

MOTTA, A. C. V.; HOPPEN, C.; ANDREOLI, C.V.; TAMANINI, C. R.; FERNANDES, C.V.S.; PEGORINI, E. S.; SOCCOL, V. T. Parecer técnico. 2005. 43 f. **Disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. 1997. 359 f. (vol. I e II). Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

OLIVEIRA, R. A. de; VAZOLLER, R. F.; FORESTI, E. Sludge bed characteristics of UASB reactors: growth, activity, microbial structure and chemical composition of granules. **In: 8th International Conference on Anaerobic Digestion**. 1997, p. 524–531.

OLIVEIRA, R. A. de; DUDA, R. M.; FERNANDES, G. F. R.. Reator anaeróbio compartimentado para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Eng. sanit. ambient**, v. 19, n. 4, p. 383-391, 2014.

ONG, S. A.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Comparative study on kinetic adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge. **Applied Water Science**, v. 3, n. 1, p. 321-325, 2013.

ÖZDEMİR, S., KILINC, E., NICOLAUS, B., & POLI, A. Resistance and bioaccumulation of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> by thermophilic bacteria, *Geobacillus thermantarcticus* and *Anoxybacillus amylolyticus*. **Annals of Microbiology**, v. 63, n. 4, p. 1379-1385, 2013.

ÖZDEMİR, S., KILINC, E., POLI, A., NICOLAUS, B., & GÜVEN, K. Cd, Cu, Ni, Mn and Zn resistance and bioaccumulation by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii* subsp. *decanicus* and *Geobacillus thermoleovorans* subsp. *stromboliensis*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 1, p. 155-163, 2012.

PADURARU, C.; TOFAN, L.; TEODOSIU, C.; BUNIA, I.; TUDORACHI, N.; TOMA, O. Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p.18-28, 2015.

PELLERA, F. M.; GIANNIS, A.; KALDERIS, D.; ANASTASIADOU, K.; STEGMANN, R.; WANG, JY.; GIDARAKOS, E. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. **Journal of environmental management**, v. 96, n. 1, p. 35-42, 2012.

PENG, K; LUO, C; LOU, L; Li, X; Shen, Z. Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment. **Science of the total environment**, v.392, n.1, p. 22-29, 2008.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da bio sorção de metais não ferrosos—estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 1, 2011.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; AND TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon - A comparative study. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 1, p. 799-809, 2008.

RABAIOLLI, J. Valorização e preservação dos recursos hídricos na busca pelo desenvolvimento rural sustentável. OKARA: **Geografia em debate**, v. 7, n. 1, p. 44-62, 2013.

REZGUI, A.; HANNACHI, Y.; GUIBAL, E.; BOUBAKER, T. Biosorption of zinc from aqueous solution by dried activated sludge biomass. **Desalination and Water Treatment**, (ahead-of-print), 1-7.

ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; TONELLO, P. S.; ANTUNES, M. L. P.; DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES FILHO, U. P. Estudo da labilidade de Cu (II), Cd (II), Mn (II) e Ni (II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 59-65, 2007.

ROSALINO, M. R. R. **Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano**. 2006. 65 f. Dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2011.

ROSSI, C. Q.; PEREIRA, M. G.; GIACOMO, S. G.; BETTA, M.; POLIDORO, J. C. Frações húmicas da matéria orgânica do solo cultivado com soja sobre palhada de braquiária e sorgo. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 622-630, 2011.

SANDAU, E.; SANDAU, P.; PULZ, O.; ZIMMERMANN, M. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. **Acta biotechnological**, v.16, n. 2-3, p.103-119, 1996.

SANEPAR;- Companhia de Saneamento do Paraná –Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná, SANEPAR: Curitiba, 1997.

SANTOS, R. A.; CRUZ, E. A. Sistemas de geração e distribuição de água purificada na indústria farmacêutica. **Fármacos e Medicamentos**. São Paulo, n. 50, p. 34-41, 2008.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Biosorption processes for heavy metal removal. **Environmental Microbe-Metal Interactions**. V. 8, p. 329-362, 2000.

SCHOENLEIN, N. C. Diversidade dos fungos anamorfos no solo do pólo cerâmico do município de Santa Gertrudes, São Paulo, Brasil e tolerância de *Aspergillus terreus* Thom e *Paecilomyces lilacinus* (Thom) Samson e sais de chumbo e de zinco. 2006.

SCHULTE, N. K. L.; LOPES, L. D. Sustentabilidade ambiental: um desafio para a moda. **Modapalavra e-periódico**, v. 1, n. 02, 2016.

SEGALLA, S. Remoção de metais pesados de água residuária da suinocultura com o uso de farinha de osso em coluna de leito fixo. 2015.

SEOLATTO, A. A.; CÂMARA, M. M.; TAVARES, C. R.; COSSICH, E. S.; DA SILVA, E. A. Remoção de níquel (II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção-DOI: 10.4025/actascitechnol.v31i1. 840. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.

SILVA, G. C. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios seguidos de filtro biológico percolador e wetlands. 2013.

SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. C. N.; COSTA, A. C. S.; FORTUNATO, D. M. N.; JOSÉ, N. M.; KORN, M. G. A; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 159-162, 2006.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH, **Fundamentos de química analítica**. ed.8, Thomson, p. 797-821, 2005.

SOUSA, F. W. D. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 125 f. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade do Ceará, Ceará, 2007.

SOUZA, F. R. **Compósito de lodo de estação de tratamento de água e serragem de madeira para uso como agregado graúdo em concreto**. 2010. 209 f. Tese Doutorado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SOUZA, W. D. M. APLICAÇÃO DA CASCA DA LARANJA PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS: UMA REVISÃO. **Revista Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v. 4, n. 1, 2016.

SULAYMON, A.H.; EBRAHIM, S.E.; MOHAMMED-RIDHA, M.J. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb (II), Cr (III), and Cd (II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, n.1, p.175-187, jan. 2013.

VALDMAN, E. **Uso de Sargassumsp. residual como biossorvente para cádmio, cobre e zinco**. 2000. 126 f. Tese de mestrado, Escola de química/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ , Brasil, 2000.

VELÁSQUEZ, L.; DUSSAN, J. Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1, p. 713-716, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; Yun, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266–291, 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JOSHI, U. M. Application of *Ulva* sp. biomass for single and binary biosorption of chromium (III) and manganese (II) ions: Equilibrium modeling. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 147-153, 2014.

VINODHINI, V.; DAS, N. Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. **Desalination**, v. 264, n. 1, p. 9-14, 2010.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous – flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. **WaterResearch**, v. 37, n. 2, p. 297-306, 2003.

VULLO, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente, **Química Viva**, v. 2, n.3, 2003.

WANG, X.; LIANG, X.; WANG, Y.; WANG, X.; LIU, M.; YIN, D.;ZHANG, Y. Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. **Desalination**, v. 278, n. 1, p. 231-237, 2011.

WU, Y. et al. Biosorption of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ ) from aqueous solutions using activated sludge: Comparison of aerobic activated sludge with anaerobic activated sludge. **Applied biochemistry and biotechnology**, v.168, n. 8, p. 2079-2093, 2012.

YAHAYA, Y. A.; DON, M. M. *Pycnoporussanguineus* as potential biosorbent for heavy metal removal from aqueous solution: A review. **Journal of Physical Science**, v. 25, n. 1, p. 1-32, 2014.

YANG, J.; CAO, J.; XING, G.; YUAN, H. Lipid production combined with biosorption and bioaccumulation of cadmium, copper, manganese and zinc by oleaginous microalgae *Chlorella minutissima* UTEX2341. **Bioresource technology**, v. 175, p. 537-544, 2015.

YE, J.; YIN, H.; MAI, B.; PENG, H.; QIN, H.; HE, B.; ZHANG, N. Biosorption of chromium from aqueous solution and electroplating wastewater using mixture of *Candida lipolytica* and dewatered sewage sludge. **Bioresource technology**, v. 101, n. 11, p. 3893-3902, 2010.